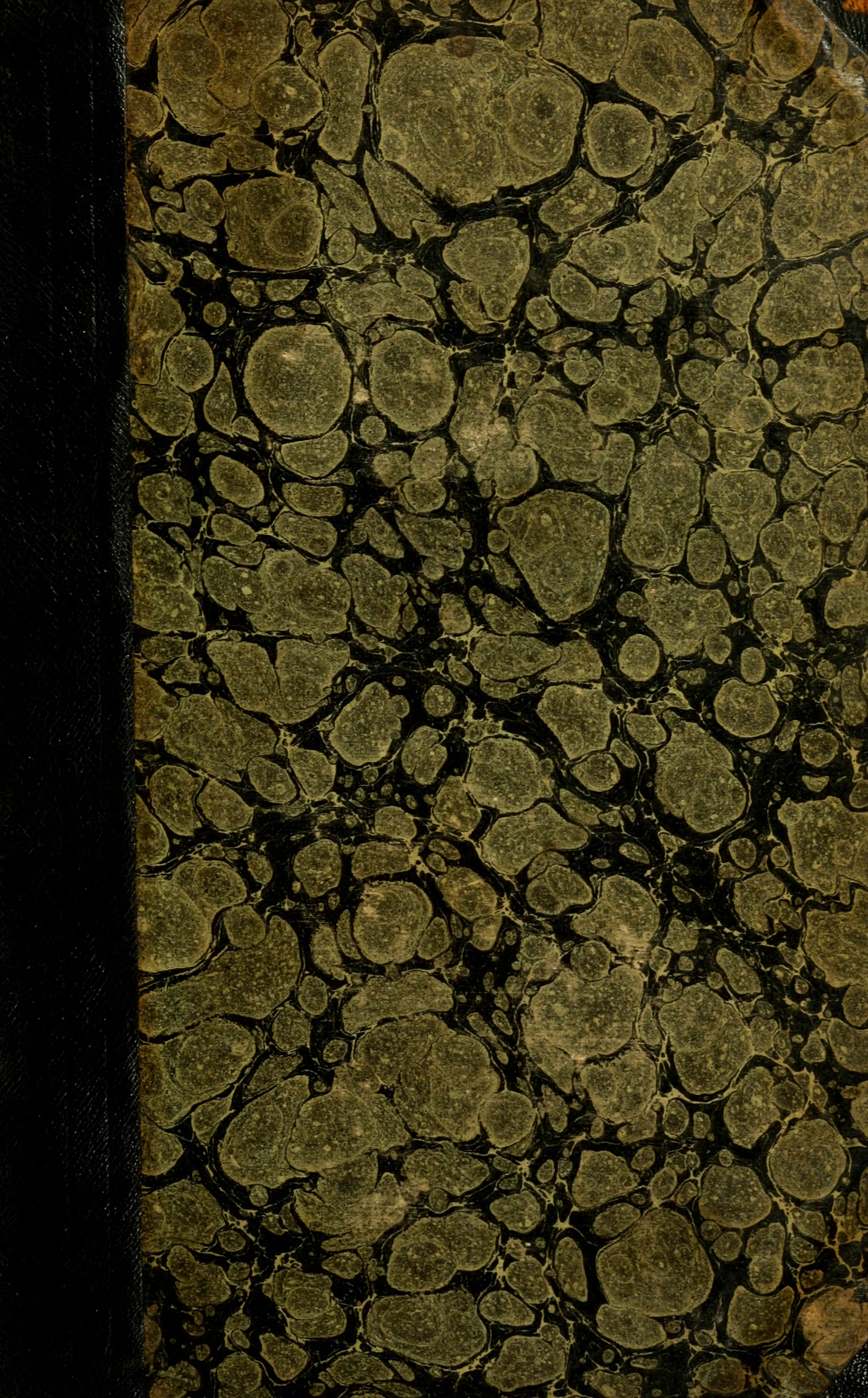
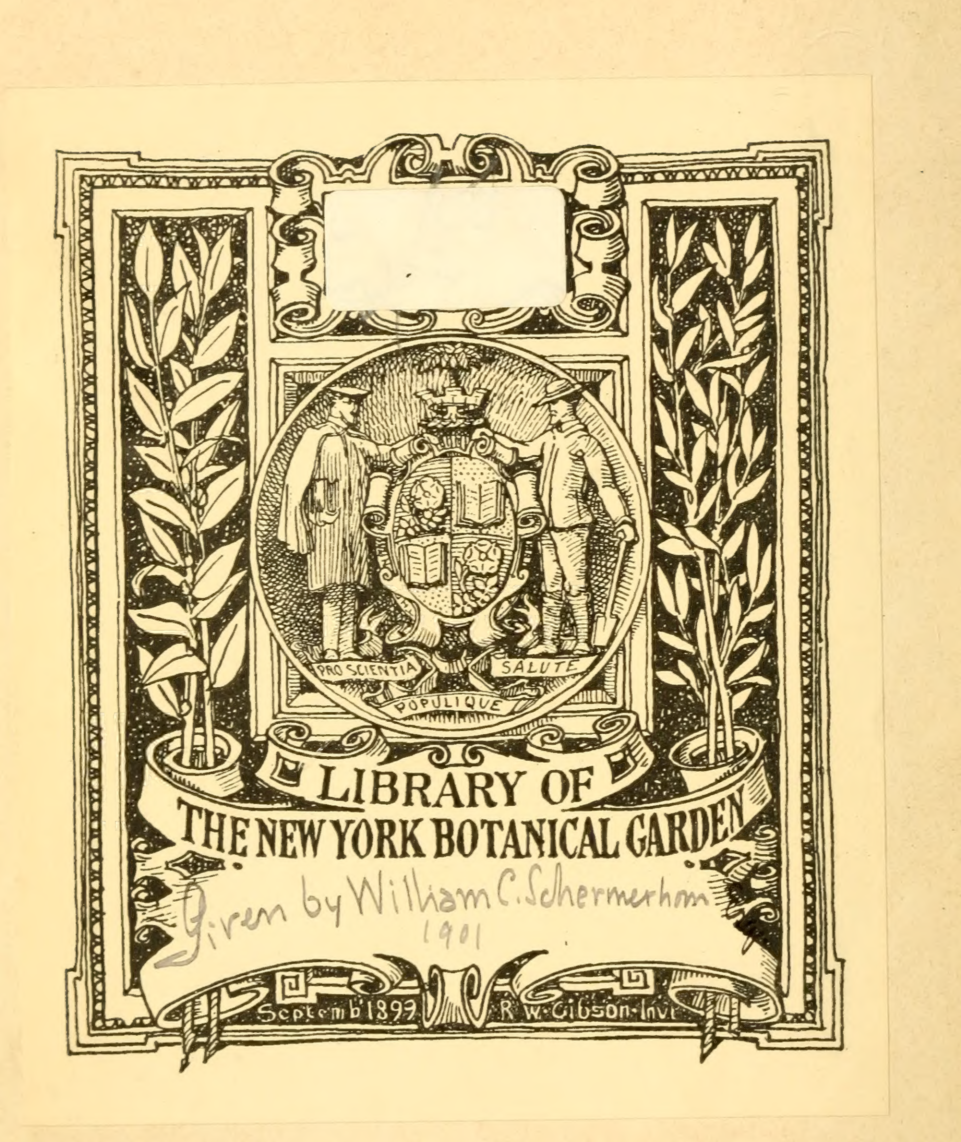
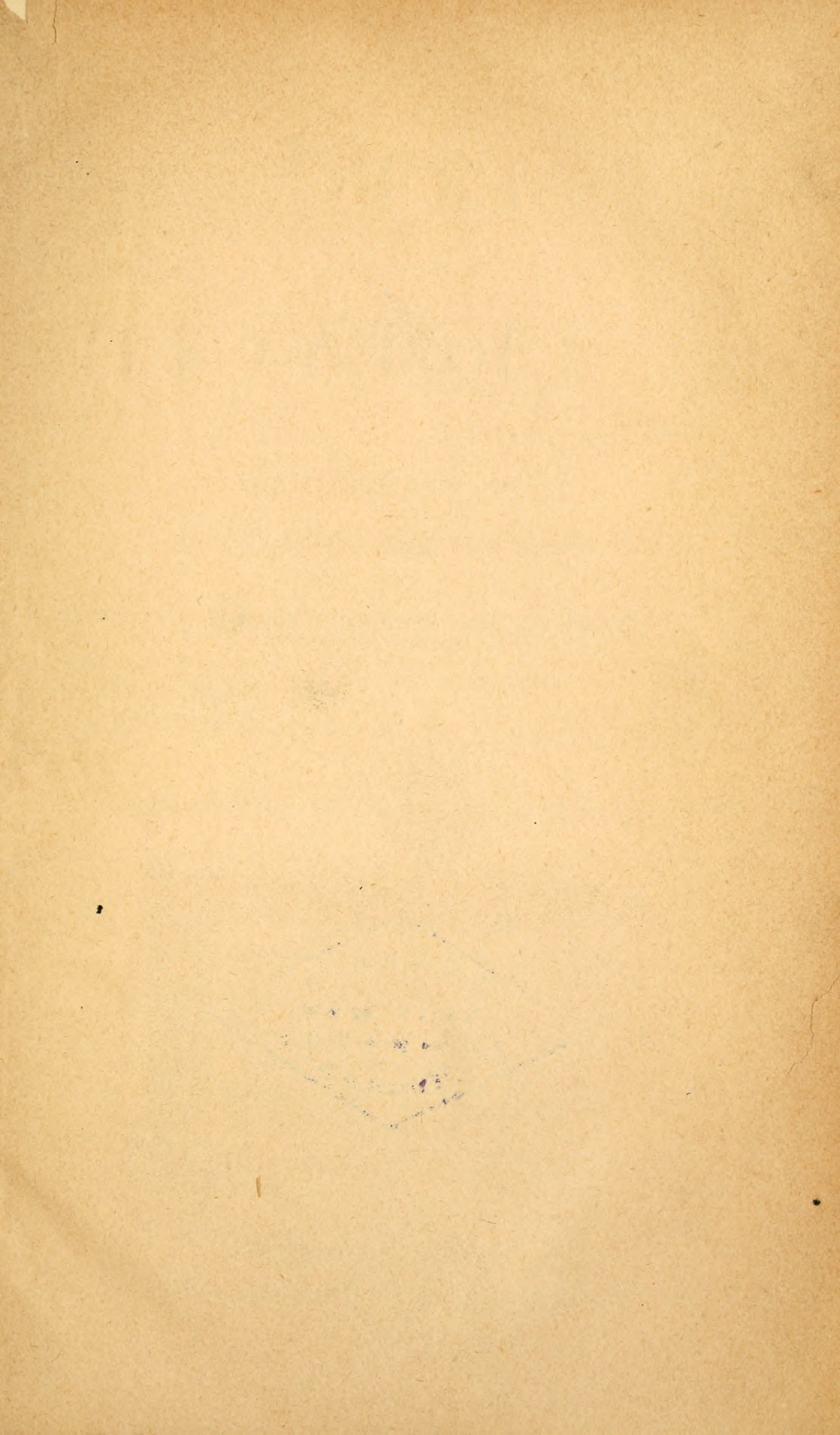



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by William C. Schermerhorn
1901
Septemb 1899
R. W. Gibson Invt

G. Becker



ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

Norddeutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.



XX. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1870.

Bley'sches Vereinsjahr.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

141

Zweite Reihe CXLI. Band.

Der ganzen Folge CXCI. Band.

191-192

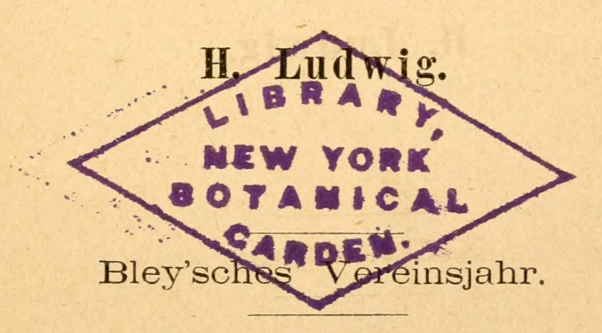
Unter Mitwirkung der Herren

Arno Aé, J. C. Blass, H. Christ, O. Facilides, F. A. Flückiger, E. Hallier, H. Höhn, L. Hoffmann, H. Köhler, K. Kraut, Mierzinski, Jul. Müller, Th. Pusch, E. Reichardt, K. Schaper, E. A. Schmidt und J. Wilbrand

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

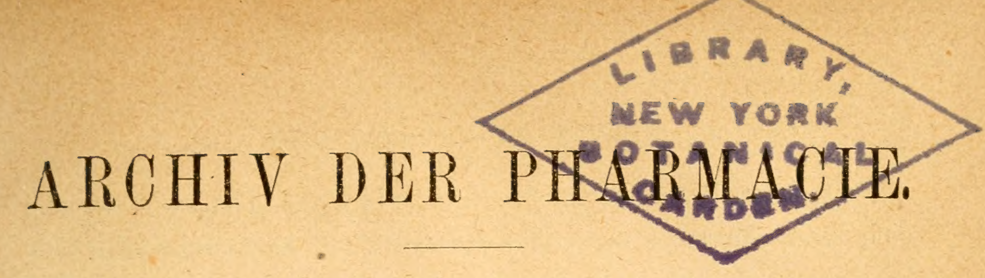


Bley'sches Vereinsjahr.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1870.



ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCI. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Untersuchungen über die Bestandtheile der Cubeben; ihre Trennung, ihre chemischen, physikalischen und medicinischen Eigenschaften, sowie eine eingehende Prüfung der Arbeit Bernatzik's, mit besonderer Berücksichtigung seiner Angaben über die Cubebensäure.

Von E. A. Schmidt, Stud. pharmac. in Halle a/S.
(Gekrönte Preisschrift der Hagen-Bucholz'schen Stiftung, 1869.).

Motto: Beharrlichkeit führt zur frohen Vollendung.

Im Auszuge.

Wir besitzen von Vauquelin, Trommsdorff und Monheim Analysen der Cubeben; sie sind veraltet, theilweise unvollständig und ungenau, was namentlich bei Monheim's Analysen der Fall ist. Nicht besser verhält es sich mit den vor wenigen Jahren veröffentlichten chemischen Untersuchungen Bernatzik's. Im Laufe meiner Arbeit werde ich bei jedem Bestandtheile der Cubeben reichliche Gelegenheit finden, die flüchtige und oberflächliche Behandlungsweise des Stoffes in den Analysen Bernatzik's und die daraus folgenden mangelhaften, theilweise vollständig falschen Angaben nachzuweisen.

Das Material, welches ich zu meinen Analysen verwendete, war ein verschiedenartiges; es bestand:

1) in 10 Pfund frischen, kaum einjährigen Cubeben, einer schönen elegirten Waare, wie sie unser Handel nicht besser zu liefern vermag;

2) in 6 Pfund alten 4—5jährigen Cubeben, welche sich dem Ansehen nach von den vorigen nicht unterschieden;

3) in 10 Pfund sogenannten Cubebenstielen, d. h. den fruchttragenden Rispchen, mit denen die Cubeben beim Sammeln noch gemengt sind und die sich stets noch in grosser Menge in den unausgelesenen Früchten finden und

4) in circa 1 Pfund des Extractabsatzes, welcher sich stets in dem ätherischen Cubebenextract befindet.

1) Die frischen Cubeben.

Die 10 Pfund frischer Cubeben (Nr. 1) wurden, nachdem sie zuvor durch Absieben von Staub und durch sorgfältiges Auslesen von Cubebenstielen etc. befreit waren, lufttrocken zu einem gröblichen Pulver gestossen. 4500,0 Grm. dieses Pulvers wurden in einer geräumigen, gut verzinnten, kupfernen Blase mit 60 Pfund destillirten, absolut ammoniakfreien Wassers übergossen und einer einfachen Destillation über freiem Feuer, bei ganz mässiger Temperatur, unterworfen. Es wurden 30 Pfund Destillat übergezogen, das aufschwimmende Oel von der milchigen wässrigen Flüssigkeit abgehoben und diese letztere (nachdem 2 Pfund ders. zurückbehalten waren, um sie näher zu untersuchen) auf den schleimigen Rückstand in der Blase zurückgegossen, die fehlenden 2 Pfund Wasser ergänzt und von Neuem 30 Pf. Flüssigkeit abdestillirt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, als noch Oeltropfen mit übergingen. Erst bei der neunten Operation war das Wasser vollkommen frei von ätherischem Oel und konnten somit die rückständigen Cubeben als erschöpft angesehen werden. Die aufeinanderfolgenden 8 Destillationen ergaben so: 323,4 — 151,0 — 73,9 — 34,5 — 24,4 — 8,1 — 3,6 und 1,38 Grm. ätherisches Oel. Dazu kamen noch 2,46 Grm. aus dem Filter durch Aether ausgezogenes äth. Oel, 1,7 Grm. von den Wänden der Gefässe, 1,8 Grm. äth. Oel in 46 Pfund des wässrigen Destillates gelöst und 2,18 Grm. beim Filtriren der milchigen Flüssigkeit noch abgeschiedenes Oel. In Summa 628,42 Grm. ätherisches Oel aus 4500 Grm. lufttrocknen Cubeben.

Das von dem ätherischen Oele befreite wässrige Destillat hatte durch das Filtriren seine milchige Beschaffenheit verloren, war völlig klar und besass nur einen schwachen Geruch und Geschmack nach Cubebenöl. Es zeigte eine schwache alkalische Reaction, welche von etwas vorhandenem Ammoniak herrührte, verhielt sich aber sonst wie reines destillirtes Wasser.

Bei jeder der 8 Destillationen waren 2 Pfunde wässriges Destillat zur Bestimmung des darin befindlichen Oeles zurückbehalten worden. Jede einzelne dieser Portionen wurde filtrirt, mit Kochsalz übersättigt und einige Zeit bei Seite gestellt. Es war kaum eine Oelschicht an der Oberfläche zu bemerken; dieses Oel wurde mit Aether aufgenommen. Dieser hinterliess bei spontaner Verdunstung für die 8 aufeinander folgenden Destillate (jedes à 2 Pfund):
0,078 – 0,077 — 0,079 — 0,078 — 0,078 — 0,079 — 0,077 – 0,076 Grm. ätherisches Oel. 10 Pfund des wässrigen Destillates der neunten Destillation gaben ebenso behandelt 0,415 Grm. ätherisches Oel.

Die Löslichkeit des Cubebenöls im Wasser ergiebt sich sonach zu 0,039 Grm. Oel in 1 Pfund destillirtem Wasser (oder 1 Gewichtstheil Oel in 12820 Gew. Th. Wasser). Daher der schwache Geruch und Geschmack dieses Cubebenwassers.

Die Gesammtmenge des ätherischen Oeles aus 4500 Grm. lufttrockner Cubeben beträgt sonach 628,42 + 0,622 $+ \frac{30.0,415}{10} = 630,287$ Grm. = 14,0 Procent. Das hygroskopische Wasser der lufttrocknen Cubeben = 4,75 Proc. (Durch 28 tägiges Trocknen des Cubebenpulvers bei 20° C. über conc. Schwefelsäure aus der Gewichtszunahme der letzteren bestimmt. Die Schwefelsäure war dabei ungefärbt geblieben).

In den wässrigen Decocten wurden nachgewiesen: schleimiges Gummi (oder gummiartiger Schleim, durch Barytwasser fällbar), Eiweiss, Amylum,*) etwas Harz (roth-

*) Die Menge desselben wurde aus dem durch Kochen mit Säuren gebildeten Dextrin und Zucker bestimmt; letzterer mittelst der Fehling'schen Probe.

braun, bitterschmeckend, analog dem in Weingeist lösl. Cubebenharz, von welchem später die Rede sein wird), brauner Farbstoff (durch reine hydratische Thonerde gefällt) und rothbrauner Extractivstoff mit Salzen. Das bittere Princip des Cubebenextractes (des wässrigen) ist nicht in einem demselben eigenthümlichen Bitterstoffe zu suchen, sondern lediglich in dem rothbraunen bitterschmeckenden Harze, das durch Vermittelung der übrigen Extractbestandtheile in Lösung gegangen. Zucker war nicht nachweisbar. Eiweiss und Amylum schieden sich aus den Decocten in der Ruhe nur theilweise ab, erst Weingeist fällte beide nebst schleimigem Gummi (Cubebenschleim) vollständig aus denselben.

Behandlung des mit kochendem Wasser erschöpften, von ätherischem Oel befreiten und wieder getrockneten Cubebenpulvers mit Weingeist.

Diese öl- und extractfreien Cubeben waren völlig geruchlos, besassen dagegen einen bitteren, aber nicht aromatischen Geschmack. Das aromatische Princip der Cubeben ist sonach allein in deren ätherischem Oele zu suchen. Das bei 40—50° C. getrocknete gröbliche Cubebenpulver wurde in ein ganz feines Pulver verwandelt und nochmals scharf ausgetrocknet. 2000,0 Grm. desselben wurden mit der 3fachen Menge Weingeist's von 92% übergossen und 5 Tage lang bei 25—30° C. digerirt, hierauf sorgfältig ausgepresst und der Rückstand von Neuem mit 5000 Grm. Weingeist übergossen. Diese Operation wurde noch 7 Mal wiederholt, in jedesmaligen Digestions-Intervallen von 5 Tagen, obschon bereits bei dem 5. Auszuge die Flüssigkeit nur schwachgelb gefärbt wurde. Erst der 9. Auszug war vollkommen farb- und geschmacklos, wogegen die vorhergehenden zwar wenig gefärbt waren, aber immer noch einen sehr bitteren Geschmack besassen. Die gemischten Tincturen zeigten eine rothbraune, ins grüne übergehende Farbe und einen penetranten, lang anhaltenden, bittern, im Halse kratzenden Geschmack; das rückständige Cubebenpul-

ver dagegen war vollkommen geschmacklos. Dasselbe wurde getrocknet und zu weiterer Zerlegung aufbewahrt.

Die filtrirten weingeist. Auszüge wurden durch Destillation im Wasserbade und schliessl. Verdunsten im Dampfbade vollständig vom Weingeist befreit. Nach dem Waschen des braungrünen harzigen Rückstandes mit kaltem dest. Wasser blieben 288 Grm. desselben in schmierig klebriger Beschaffenheit zurück. Längere Zeit der Ruhe überlassen, trennte er sich in zwei Schichten: eine flüssige dunkelgrüne (ölige) und eine festere rothbraune (harzige).

Das Harz besass denselben bitteren Geschmack der Tincturen, nur in bedeutend schwächerem Grade, was sich durch die äusserst geringe Löslichkeit dieses Harzes in Wasser leicht erklären lässt.

Die Waschwässer setzten beim Stehenlassen eine dünne Harzschicht ab und verloren hiermit ihre opalisirende Beschaffenheit und ihren bitteren Geschmack, der also auch hier nur von dem suspendirt gewesenen Harze herrührte. Gegen Pflanzenfarben und Reagentien verhielten sich diese Waschwässer indifferent.

In Weingeist löste sich der erhaltene Harzkuchen leicht wieder auf, ebenso auch allmählig in Terpenthinöl und äther. Cubebenöl; theilweise löste er sich in Aether, Chloroform, Benzin, C^2S^4, Petroleumäther. Der Geruch desselben erinnerte entfernt an den des äther. Cubebenöls der letzten Destillationen. Es lag daher der Gedanke nahe, dass das Harz trotz der 9maligen Destillationen der Cubeben doch noch etwas äther. Oel zurückhalten könne. Das Harz wurde desshalb in einer gläsernen Retorte in Sandbade mit 15 Pfund dest. Wassers einer einfachen Destillation unterworfen, 12 Pfund wässriges Destillat abgezogen, das wenige darauf schwimmende Oel getrennt und das Filtrat auf das Harz zurückgegossen, um abermals 12 Pfund abzuziehen. Da bereits das 3. Destillat keinen Oeltropfen mehr an der Oberfläche zeigt, so konnte das Harz nun als von allem ätherischen Oele befreit angesehen werden.

Die 1. Destillation ergab ätherisches Oel 6,70 Grm., die 2. 1,20 Grm.; von den Gefässwänden wurden durch Aether

abgespült 0,90 Grm. und in 12 Pfunden wässrigen Destillates waren gelöst 0,47 Grm.; also im Ganzen 9,27 Grm. äther. Oel. Dasselbe hatte eine gelbgrüne Farbe, und besass den Geruch und Geschmack des schweren äther. Cubebenöls, von dem später die Rede sein wird. Es hatte ein spec. Gew. von 0,973 bei 15° C. Auch gegen Reagentien zeigte es ein dem erwähnten Oele analoges Verhalten, kann also als ein Theil desselben angesehen werden.

Das durch Destillation mit Wasser gereinigte Cubebenharz hatte sich in der Consistenz kaum merklich verändert, aber den specifischen Cubebengeruch vollständig verloren. Es wog noch 277 Grm. und wurde zur weiteren Zerlegung in der 3 fachen Menge verdünnten Weingeists (aus 5 Th. höchstrectific. Weingeist und 2 Th. Wasser) bei gelinder Wärme gelöst und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 12 Stunden hatte sich am Grunde des Gefässes eine dunkelgrüne ölige Schicht angesammelt, die sich mit der darüberstehenden rothbraunen weingeistigen Lösung nicht vermischen liess. Letztere wurde abgegossen, die grüne Oelschicht von neuem mit der 2 fachen Menge verdünnten Weingeists erwärmt und durch Erkalten geklärt. Diese Operation wurde noch 3 mal wiederholt, bis bei der 5. Behandlung nichts mehr in Lösung überging. Auf diese Weise schied sich das im wässerigen Weingeist unlösliche fette Oel, welches die dem rothbraunen Cubebenharze beigemengte dunkelgrüne schmierige Schicht bildete, ab, wogegen das eigentliche Harz vollständig in Lösung überging. Das so erhaltene grüngefärbte fette Oel, durch Erwärmen im Dampfbade von anhängendem Weingeist und Wasser befreit, wog 43,5 Grm.; es wurde zu einer späteren Untersuchung aufbewahrt,

Die erhaltenen weingeistigen Harzlösungen wurden durch Destillation und weiteres Verdunsten im Dampfbade von Weingeist und Wasser befreit und gaben 232,8 Grm. Harzrückstand, der jetzt alle grüne Färbung verloren und dafür eine rothbraune Farbe, die eigentl. des Harzes, angenommen hatte. Das obenerwähnte grüne fette Oel muss sonach

als das Färbende der durch Weingeist ausgezogenen rohen, ölhaltigen Harzmassen angesehen werden.

Das so erhaltene rothbraune Harz hatte die Consistenz einer weichen Pillenmasse, klebte und erweichte zwischen den Fingern bei gewöhnl. Temperatur; in der Kälte zeigte es sich härter, ohne spröde zu sein. Es war geruchlos und wegen Unlöslichkeit in Wasser auch fast geschmacklos.

Unter Berücksichtigung aller früher aus dem wässrigen Extract und seinen Absätzen erhaltenen Harztheilchen beträgt die Gesammtmenge dieses wirklichen Cubebenharzes 6,582 Procent der lufttrocknen Cubeben. 230 Grm. dieses Harzgemenges wurden zur weiteren Zerlegung mit dem 3fachen Gewicht einer im Verhältniss von 1 : 4 mit Wasser verdünnten Kalilauge übergossen und damit bei einer Temperatur von 50° C. unter häufigem Umrühren digerirt. Nach Verlauf von 12 Stunden wurde die braune alkalische Lösung von dem Ungelösten abgegossen und die Operation mit 200 Grm. derselben verdünnten Kalilauge einige Male wiederholt. Bei der 4. Behandlung mit Kalilauge schien sich nichts mehr von dem Harze zu lösen; der weissliche Rückstand wurde desshalb zu wiederholten Malen mit heissem destill. Wasser ausgewaschen und nach völliger Entfernung des Alkalis bei gelinder Wärme getrocknet. Die alkalischen Lösungen hingegen wurden gemischt, bis auf 15 Pfund mit destillirtem Wasser verdünnt und zum Absetzen bei Seite gestellt.

Die von der Kalilauge ungelöste Masse wog inclus. 2,2 Grm., welche sich noch aus der verdünnten alkal. Lösung abgesetzt hatten, 102,5 Grm.; es waren also 127,5 Grm. gelöst worden. Die ungelöste harzige Masse besass eine gelblich weisse Farbe, war bröcklich und etwas zähe, ohne klebrig zu sein. Dieselbe wurde in heissem Weingeist gelöst und zur allmäligen Verdunstung bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 2 Tagen war die Flüssigkeit zu einer weisslichen Krystallmasse, aus kleinen, durch anhaftende Harzlösung gelblich gefärbte Nadeln bestehend, erstarrt. Dieselben wurden gesammelt, mit kaltem Weingeist abgespült und bei mässiger Wärme getrocknet.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit, vereinigt mit den durch Abspülen derselben mit Weingeist erhaltenen Liquiden, wurde zu weiterer Krystallisation an einem kühlen Orte langsam verdunstet. Es ergaben sich so 92 Grm. weisser seidenartiger Krystalle einer Substanz, welche man allgemein mit dem Namen „Cubebin" belegt hat. Die eingedampften Mutterlaugen des Cubebins hinterliessen 7,8 Grm. eines braunen Harzes, welches sich leicht in verdünnter Kalilauge löste und desshalb mit der übrigen alkalischen Lösung vereinigt wurde. Obige 230 Grm. rohes Cubebenharz liessen sich also zerlegen in 92 Grm. Cubebin und 135,3 in Alkalien lösliches Harz (Verlust 2,7 Grm.).

Die klare alkalische Harzlösung wurde nun im Dampfbade erwärmt, mit Salzsäure schwach angesäuert und an einen kühlen Ort gestellt. Nach Verlauf von 48 Stunden hatte sich die anfangs trübe Flüssigkeit vollständig geklärt, indem sich an den Wänden der Schale das gelöst gewesene Harz als eine braune Schicht abgelagert hatte. Dasselbe wurde durch Abgiessen der sauren wässrigen Flüssigkeit und Erwärmen des Rückstandes zu einem Harzkuchen vereinigt, welcher sich mit heissem Wasser leicht auswaschen liess. Derselbe besass eine blassrothbraune Farbe, zeigt sich bei gewöhnl. Temperatur etwas klebrig, in der Kälte dagegen ziemlich spröde.

In Auflösung besass das Harz einen bitteren Geschmack und zeigte eine deutlich saure Reaction, ein Zeichen, dass das fragliche Harz als Bestandtheil ein saures Harz enthielt. Um dieses von einem etwaigen damit vermengten indifferenten Harze zu trennen, wurde der Harzkuchen in einem enghalsigen Kolben mit der dreifachen Menge Aetzammoniak-Flüssigkeit übergossen und im Dampfbade unter häufigem Umschütteln einige Zeit digerirt. Die sich bildende braune ammoniakal. Lösung wurde abgegossen und der Rückstand von neuem mit Ammoniak digerirt; diese Operation wurde so oft wiederholt, als noch etwas von dem Harze in Lösung überging. Bei dieser Digestion blieb

ein grosser Theil eines neutralen indifferenten Harzes ungelöst zurück, während das saure Harz mit einem Theile jenes neutralen Harzes in Lösung überging, obschon letzteres in Ammoniak sich bei Weitem schwieriger löste als in Aetzkalilauge. Zur Trennung beider Harze wurde die klare ammoniakalische Lösung derselben mit wässriger Chlorcalcium-Lösung versetzt, wodurch das saure Harz als Kalksalz in käsigen Flocken gefällt wurde, während das neutrale Harz in Lösung blieb. Der erhaltene Kalkniederschlag wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen, mit Wasser angerieben und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Es schied sich hierbei das saure Cubebenharz in Flocken ab, welche auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, zunächst zwischen Fliesspapier bei möglichstem Luftabschluss und zuletzt in Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dies ist Bernatzik's Cubebensäure. Die von mir so erhaltenen Menge betrug 34,4 Grm.

Die vom Kalkniederschlage abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und bei Seite gestellt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich das neutrale Harz als eine gelbbraune ziemlich harte Masse abgeschieden, welche dieselben Eigenschaften, wie das von Ammoniak nicht gelöste Harz zeigten. Beide lösten sich leicht in Weingeist; in Aether, Chloroform und C^2S^4 dagegen nur äusserst wenig. Gegen Reagentien verhielten sie sich indifferent. Dieses Harz ist sonach als ein indifferentes, neutrales, nicht weiter zerlegbares anzusehen. 135,3 Grm. des in Kali gelösten Harzes lieferten 94,7 Grm. dieses indifferenten Harzes.

	Es lieferten sonach 288 Grm. Weingeistextract aus 2000 Grm. öl- und wässr. Extract-freien Cubeben:	Es würden also 349,97 Grm. Weingeistextract = 2430 Gr. öl- u. wässr. Extract-freien Cubeben = 4500 Grm. urspr. Cubeben geliefert haben:
Aeth. Oel	9,27 Grm.	11,27
Fettes Oel	43,50 „	52,90
Cubebin	92,00 „	111,80
Cubebensäure (saures Harz)	34,40 „	43,20
Indiffer. Harz	94,70 „	115,07
Verlust	14,13 „	15,73
	288,00 Grm.	349,97.

Behandlung mit Aether.

Die durch Weingeist extrahirten 2000 Grm. äther. Oel- und Extract-freien Cubeben wogen getrocknet 1680,5 Grm.; 1020,9 Grm., die Hälfte des aus 4500 Grm. ursprüngl. Cubeben nach den ausgeführten Operationen resultirenden Rückstandes, wurden in einem Mohr'schen Extractionsapparate vollständig mit Aether erschöpft. Der ätherische, grüngelb gefärbte Auszug lieferte nach dem Verdunsten 11,5 Grm. einer grünen, etwas gelblichen, fettartigen Masse, welche sich sowohl durch ihre Consistenz, als auch durch ihre Unlöslichkeit in Weingeist von dem oben erwähnten fetten Oele unterschied. 1020,9 ergaben 11,5 Grm. also 2041,8 Grm. (4500 Grm. ursprüngl. Cubeben entsprechend) würden 23,0 Grm. = 0,571 Proc. dieses grüngelben Fettes enthalten.

Kleinere Quantitäten der mit Aether ausgezogenen Cubeben wurden nacheinander mit Petroleumäther, C^2S^4, Benzin und Chloroform behandelt, ohne dass jedoch eines dieser Lösungsmittel etwas aufgenommen hätte.

Behandlung der mit Aether etc. erschöpften Cubeben mit verdünnter Kalilauge.

Hierdurch wurde nur ein Rest von Eiweiss ausgezogen, durch Salzsäure aus dem Auszuge in käsigen Flocken

fällbar, wieder völlig lösl. in Kalilauge. Mit Essigsäure bildete dieses Eiweiss eine gallertartige Masse. Der Gehalt an Eiweiss in 4500 Grm. Cubeben, nach Hinzurechnung des durch Weingeist aus den wässrigen Auszügen gefällten und des durch Kalilauge aus dem spontanen Decoctabsatze ausgezogenen, betrug 122,13 Grm. = 2,714 Proc. Eiweiss.

Behandlung mit verdünnter Salzsäure.

Diese Säure zog in der Wärme aus dem erschöpften Cubebenpulver oxals., phosphors. und äpfels. Kalk, äpfels. Magnesia und Spuren von SO^3,KO und Eisen aus. Bei der quantitativen Bestimmung (deren Einzelnheiten wir übergehen müssen) ergaben sich auf die ursprüngl. 4500 Grm. Cubeben berechnet (aus dem diesen entsprechenden 1980 Grm. erschöpften Cubebengewebe):

1,6672 Grm. phosphors. Kalk, 18,160 Grm. oxals. Kalk, 0,880 Grm. äpfels. Kalk und 21,648 Grm. äpfels. Magnesia.

Analyse der Asche.

Zur Einäscherung wurden nicht die ursprüngl. Cubeben benutzt, sondern die durch Destillation mit Wasser von darin löslichen Stoffen und ätherischem Oel, ferner durch Behandlung mit Weingeist und Aether, sowie mittelst Kalilauge (aber nicht mittelst Salzsäure) von den darin lösl. Substanzen befreiten Cubeben.

450 Grm. solcher erschöpften Cubeben lieferten 15,10 Grm. Asche, welche nach Fresenius der quantitativen Analyse unterworfen, folgende Zusammensetzung zeigte:

SiO	CaO	MgO	Fe^2O^3,PO^5	KO*)	SO^3	PO^5	Cl
0,580	2,142	0,872	0,102	0,594	0,268	0,534	0,048

Sand und Kohle,	CO^2 und Verlust	Summe
6,400	3,560	15,100

*) Die Kalibestimmung hat keinen Werth, da ja Kalilauge vorher zur Extraction der Cubeben benutzt wurde. *H. L.*

Zusammenstellung der gefundenen Bestandtheile nach Procenten.

	Hygroskopisches Wasser	4,750	Proc.
	Aetherisches Oel	14,215	„
In Wasser lösl. Substanz. (nach Abrechnung des mit ihnen in Lösung gegangen. Harz. 20,234 Pr. bestehend aus:	braunem Farbstoff	6,940	„
	schleimigem Gummi	8,187	„
	Stärkemehl	1,782	„
	Eiweiss	2,714	„
	Extractivstoff mit Salzen	4,240	„
	Phosphors. Kalk = $3CaO,PO^5$	0,037	„
	Oxalsaur. Kalk = $2CaO,C^4O^6$	0,403	„
	Aepfelsaurer Kalk	0,019	„
	Aepfelsaure Magnesia	0,481	„
	Cubebin	2,484	„
	Saur. Cubebenharz (Cubebens.)	0,960	„
	Indifferentes Cubebenharz	2,558	„
	Grüngefärbtes fettes Oel	1,175	„
	Fettsubstanz	0,511	„
	Cellulose etc.	43,066	„
	Verlust	5,478	„
		100,000	Proc.

2) Analyse der älteren Cubeben.

Dieselben wurden genau in derselben Weise untersucht, wie die frischen und soll desshalb hier nur das Endresultat der Untersuchung mitgetheilt werden.

2500,0 Grm. alter lufttrockner Cubeben lieferten bei der Analyse:

326,02	Grm.	ätherisches Oel	oder	13,041	Proc.	
200,60	„	schleimiges Gummi	„	8,024	„	In Wasser lösliche Stoffe nach Abrechnung v. gelöst. Harz u. Verlust 19,756 Pr.
152,40	„	Farbstoff	„	6,096	„	
121,50	„	Extractivst. m. Salz.	„	4,860	„	
63,32	„	Eiweiss	„	2,533	„	
45,46	„	Stärkemehl	„	1,818	„	
27,40	„	fettes Oel	„	1,096	„	
64,40	„	Cubebin	„	2,576	„	
27,65	„	saur. Cubebenharz	„	1,106	„	
74,20	„	indiff. Cubebenharz	„	2,968	„	
10,20	„	Fettsubstanz	„	0,408	„	
2,12	„	phosphors. Kalk	„	0,084	„	
9,06	„	oxals. Kalk	„	0,362	„	
0,67	„	äpfels. Kalk	„	0,027	„	
10,56	„	äpfels. Magnesia	„	0,422	„	
77,50	„	hygroskop. Wasser	„	3,100	„	
1153,50	„	Cellulose etc.	„	46,140	„	
133,44	„	Verlust	„	5,339	„	
2500,00	Grm.			100,000	Proc.	

Auch hier wurde alles ätherische Oel erst durch 8 aufeinanderfolgende Destillationen und durch 3 weitere Destillationen des durch Weingeist aus den mit Wasser erschöpften Cubeben extrahirten Harzes mit Wasser gewonnen. 2500 Grm. alte Cubeben gaben so 190,0 + 64,4 + 30,4 + 13,7 + 8,5 + 4,2 + 2,4 + 1,0 Grm. äther. Oel durch aufeinanderfolgende Destillationen, dazu noch 2,5 + 1,56 + 2,14 Grm. äther. Oel aus den wässrigen Destillaten etc., endlich noch 5,22 Grm. äth. Oel aus dem Harze durch Destill. mit Wasser. Zusammen 326,62 Grm. äth. Cubebenöl = 13,041 Proc.

3) Analyse der Cubebenstiele.

Unter diesem Namen sind nicht etwa die kleinen Fruchtstielchen zu verstehen, sondern die Rispen, also Holztheile, woran dieselben sitzen, welche sich stets in Menge in den nicht ausgelesenen Cubeben finden, wohl auch öfters zur

Verfälschung des käufl. Cubebenpulvers benutzt werden. Sie besitzen nicht den brennend aromatischen Geschmack der Cubebenfrüchte, sondern mehr einen bitteren, etwas kratzenden, in Folge ihres nicht geringen Harzgehaltes.

4500 Grm. solcher Cubebenstiele wurden, nachdem sie von Staub durch Absieben und durch zweimaliges Auslesen von theilweise noch daransitzenden Cubebenfrüchten befreit waren, zu gröblichem Pulver zerstossen und mit 60 Pfund Wasser einer einfachen Destillation über freiem Feuer unterworfen. Da bereits bei der 6. Destillation kaum noch Oeltropfen auf dem Destillate sichtbar waren, so wurde nur noch einmal die Destillation wiederholt. So erhielt man bei den 6 aufeinanderfolgenden Destillationen 35,5 + 22,3 + 10,1 + 5,1 + 1,5 + 0,9 Grm. äther. Oel und aus dem 7. wässrigen Destillat und von den Gefässwänden durch Aether noch 4,2 Grm. desselben; in Summa 79,6 Grm. äther. Oel. Dasselbe besass eine blassgrüne Farbe und zeigte im Geruch, Geschmack und Reactionen grosse Aehnlichkeit mit dem schweren äther. Oel. der Cubebenfrüchte, mit dem es auch im spec. Gew. übereinstimmte. Das wässrige Destillat enthielt ebenfalls etwas Ammoniak.

Es war nicht nöthig, das wässrige Decoct mit Weingeist zu versetzen, da dasselbe bei völliger Abwesenheit von Stärkekleister und Eiweiss ohne weiteres klar und filtrirbar war. Die dunkelbraune wässrige Abkochung hatte einen mehr salzigen als bittern Geschmack. Das aus dem Weingeistauszug erhaltene Harzgemenge war braungrün, wenig schmierig und in der Consistenz von dem der Früchte verschieden, da es weniger fettes Oel als dieses enthielt. Mit Wasser destillirt gab das Harz kein ätherisches Oel.

Aether zog aus den mit kochendem Wasser und Weingeist extrahirten Cubebenstielen nichts mehr aus, ebensowenig C^2S^4, Petroleumäther, Benzin, Chloroform und Kalilauge. Salzsäure zog viel oxals. Kalk aus. 4500 Grm. lufttrockne Cubebenstiele lieferten:

79,6 Grm.	ätherisches Oel	=	1,769 Proc.	
306,0 „	Extractivstoff	=	6,800 „	23,235 Pr. in Wasser lösl. Substanzen.
342,4 „	schleimiges Gummi	=	7,609 „	
350,0 „	Farbstoff	=	7,777 „	
16,4 „	fettes Oel	=	0,364 „	
16,1 „	Cubebin	=	0,357 „	
10,2 „	saures Harz	=	0,226 „	
125,5 „	indifferentes Harz	=	2,789 „	
1,4 „	phosphors. Kalk	=	0,031 „	
33,8 „	oxals. Kalk	=	0,750 „	
0,2 „	äpfels. Kalk	=	0,004 „	
0,5 „	„ Magnesia	=	0,011 „	
150,8 „	hygroskop. Wasser	=	3,350 „	
2928,0 „	Cellulose etc.	=	65,066 „	
139,1 „	Verlust	=	3,097 „	
4500,0 Grm.			100,000 Proc.	

Zur Erleichterung der Uebersicht sind nachstehend die bei den verschiedenen Analysen gefundenen Resultate neben einandergestellt.

Es enthalten in Procenten:	nach E. Schmidt frische Cubeben.	alte Cubeben.	Cubebenstiele.	Cubeben nach Bernatzik.
Aetherisches Oel	14,215	13,041	1,769	9,457
In Wasser lösliche Substanz: Farbstoff	6,940	6,096	7,777	?
Schleimiges Gummi	8,187	8,024	7,609	?
Extractivstoffe	4,240	4,860	6,800	?
Eiweiss	2,714	2,533	—	?
Stärkemehl	1,782	1,818	—	?
Fettes Oel	1,175	1,096	0,364	0,924
Cubebin	2,484	2,576	0,357	0,404
Saures Harz	0,960	1,106	0,226	3,458
Indifferentes Harz	2,558	2,968	2,789	3,515
Fettsubstanz	0,511	0,408	—	?
Phosphors. Kalk	0,037	0,084	0,031	?
Oxals. Kalk	0,403	0,362	0,750	?
Aepfels. Kalk	0,019	0,027	0,004	?
Aepfels. Magnesia	0,481	0,422	0,011	?
Hygroskop. Wasser	4,750	3,100	3,350	?
Cellulose etc.	43,066	46,140	65,066	61,600
Verlust	5,478	5,339	3,097	12,294
	100,000	100,000	100,000	
In Wass. lösl. Substanz.	20,234	19,756	23,235	8,100
				99,752

Der Gehalt an ätherischem Oel ist in den frischen Cubeben etwas höher als in den alten, dafür ist der Harzgehalt (sowohl des sauren, als des indifferenten Harzes und auch des Cubebins) in den alten Cubeben grösser als in den frischen, der Gehalt an zelligen Bestandtheilen höher in den alten als in den frischen Cubeben. Die Cubebenstiele sind sehr arm an ätherischem und an fettem Oel, arm an Cubebin und saurem Harz, aber ebenso reich an indifferentem Harz wie die Cubeben, reicher an Extractivstoffen und zelligen Substanzen*) als diese. Bernatzik nimmt als Product der Verharzung das von ihm fälschlicher Weise als indifferent bezeichnete Harz an, eine vollständig ungerechtfertigte Annahme und jeder Begründung entbehrend. Welches Harz bei der Oxydation des Cubebenöles gebildet werde, ist vorläufig eine noch offene Frage.

Einzelbetrachtung der abgeschiedenen Stoffe.

a) Das ätherische Cubebenöl.

Die früheren Analytiker fanden 2 bis 12 Procent ätherisches Oel in den Cubeben. Aus 1 Pfunde derselben erhielt Trommsdorf nur 2 Drachmen. Ich erhielt aus frischen Cubeben 14 Proc., mit Einreihung des noch bei der Destillation des Harzes mit Wasser gewonnenen, im Ganzen 14,213 Proc.; aus 4- bis 5jährigen Cubeben 13,176 Proc.; der Unterschied ist unbedeutend. Die früheren Angaben geringerer Ausbeute sind sicher eine Folge der ungenügenden, nicht erschöpfenden Destillation, indem man sich mit 3 bis 4 Destillationen begnügte. Ich will der Kürze halber die bei den einzelnen Destillationen erhaltenen Oele mit I—VI bezeichnen, da ich die Destillation VII u. VIII der geringen Menge wegen mit VI vereinigte.

Die Oele der ersten Destillationen beider Sorten waren dünne, wasserhelle, farblose Flüssigkeiten, wogegen schon die Oele II etwas dicker flüssig, von der Consistenz des Süss-

*) Die eigenthümliche Fettsubstanz fehlt den Cubebenstielen; ebenso Stärkemehl und Albumin.

mandelöls erschienen, blassgrünlich gefärbt, welche Färbung dann bei III bis VI mehr und mehr zum Vorschein kommt. III — VI sind dickerflüssig als Mandelöl; VI besitzt einen Stich ins Gelbe. Die beiden I. riechen angenehm aromatisch nach Cubeben, schmecken brennend campherartig, wärmend, nicht bitter. II. besitzt einen mehr fettigen, harzartigen Geruch und kratzenden Geschmack, — Eigenschaften, welche bei IV, V u. VI besonders deutlich hervortreten. Spec. Gewichte bei 15 ^{0} C. der Oele aus frischen Cubeben:

I, 0,915. II, 0,930. III, IV u. V, 0,937. VI, 0,938; der Oele aus alten (4 — 5 jährigen) Cubeben (rectificirt und über CaCl getrocknet):

I, 0,929. II, 0,936. III bis VI, 0,937.

Das Oel II aus frischen Cubeben von 0,930 spec. Gew. liess sich durch fractionirte Destillation annähernd zerlegen in 42 Grm. Oel von 0,915 und 109 Grm. Oel von 0,937 spec. Gew. Für frische Cubeben ergiebt sich annähernd ein Gehalt von 8,12 Proc. leichtem äther. Oel von 0,915 und 6,095 Proc. schweren Oel von 0,937.

Das Oel I aus alten Cubeben, dessen sp. Gew. = 0,929, wurde mehremale einer fractionirten Destillation unterworfen, ohne dass ein Theil der Destillate ein niedrigeres spec. Gew. als 0,929 zeigte. Es ist also hier kein Oel von 0,915 mehr vorhanden; dieses muss vielmehr in das schwerere Oel 0,929 übergegangen sein, welches hier dessen Stelle vertritt und zwar sind von demselben darin 7,6 Proc. vorhanden, während von dem 0,937 wiegenden 5,44 Proc. vorhanden sind. Dieses spec. Gewicht 0,929 scheint ein constantes zu sein, denn ein Oel, welches in einer Apotheke vor 12 Jahren durch eine einmalige Destillation aus ganz frischen Cubeben gewonnen worden war, zeigte, nachdem es während jenes Zeitraums unberührt in einem dunkeln wohlverschlossenen Glase aufbewahrt worden war, 0,929 spec. Gew. Ebenso constant scheint auch das spec. Gew. des schweren Oels 0,937 zu sein, da sowohl die frischen, wie die alten Cubeben in ihren letzten Destillationsproducten solches Oel lieferten.

Verschiedene Proben von äther. Cubebenöl von verschiedenen Handelshäusern bezogen, wogen sämmtlich 0,929. Es ist dies ebenfalls durch die geringe Zahl von Destillationen zu erklären, denen man die Cubeben zur Oelgewinnung unterwirft, wobei das schwerere Oel in denselben zurückbleibt.

Die Angabe von Bernatzik, ein Cubebenöl von 0,949 bis 0,950 erhalten zu haben, ist durchaus unglaubwürdig. Die Angaben anderer Beobachter schwanken zwischen 0,915 u. 0,939.

Das äther. Oel der Cubebenstiele zeigt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie das der Cubeben und zwar hat es eine grosse Aehnlichkeit mit dem spec. schwereren Oele derselben. Es besitzt eine blassgrünliche Farbe, ist ziemlich dickflüssig, und hat einen mehr harzigen als aromatischen Geruch und Geschmack. Die einzelnen Destillate besassen nachstehende spec. Gew. bei 15° C.: I, 0,935, II III und IV, V, VI sämmtlich 0,937. Nachstehende physikalische und chemische Eigenschaften beziehen sich zunächst auf das ätherische Oel frischer Cubeben, ich bemerke jedoch, dass die des Oeles alter Cubeben, so wie der Cubebenstiele damit vollkommen identisch sind.

Das leichte äther. Cubebenöl siedet constant bei 220° C., es wird beim Erwärmen noch dünnflüssiger; bei stärkerem Erhitzen bräunt es sich, ohne sich unzersetzt zu verflüchtigen. Ebenso verhält sich das spec. schwerere Oel, welches aber erst bei 250° C. siedet.

In flachen Gefässen längere Zeit der Luft ausgesetzt verdicken sie sich, nehmen bräunliche Färbung an und verharzen schon nach ziemlich kurzer Zeit. Namentl. das spec. leichtere Oel bricht das Licht sehr stark, wogegen dies bei den schweren weniger stark der Fall ist. Das polarisirte Licht wird stark nach links abgelenkt, das Oel von 0,915 sp. Gew. zeigte — 39°,45, das Oel von 0,937 sp. Gew. — 40°,161.

In Aether, Benzin, C^2S^4, Petroleumäther, Chloroform, fetten und äther. Oelen lösen sich beide klar in jedem Verhältniss. Weingeist und Alkohol absolutus geben dagegen nur eine opalisirende Lösung, die auf Wasserzusatz stark getrübt wird. 1 Th. Oel fordert 27 Th. gewöhnl. Weingeists

und 18 Th. absoluten zu vollständigen Lösung. 1 Pfund Wasser löst 0,039 Grm. äther. Cubebenöl.

Die Elementaranalyse der beiden Oele führte ich mit gekörntem Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas aus und zwar in der Weise, dass ich das Oel in ein kleines, nach beiden Seiten spitz ausgezogenes, genau gewogenes Röhrchen einsog, hierauf die Enden zuschmolz und den Inhalt wog. Hierauf wurde die Spitze desselben abgebrochen und das Röhrchen so in ein Kupferoxydschiffchen gelegt, dass der Inhalt darauf ausfliessen konnte. Nach geschehener Eintragung in die mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Röhre, schob ich schnell ein 2. Schiffchen mit Kupferoxyd nach und verbrannte nun die Substanz ganz langsam bei vorsichtigem, ganz allmähligen Erhitzen. Das Oel von 0,915 spec. Gew. war zweimal rectificirt und über CaCl getrocknet worden.

I, Oel von 0,915 spec. Gem.

			C^2O^4		Wasser.
1)	0,353 Grm.	gaben	1,1415	und	0,373 Grm.
2)	0,4021 „	„	1,301	„	0,4259 „

II, Oel von 0,937 spec. Gew.

3)	0,341 Grm.	gaben	1,1031	und	0,3608 Grm.
4)	0,354 „	„	1,145	„	0,373 „

Daraus berechnen sich.			Gefunden wurden			
			1.	2.	3.	4.
C^{30} =	180 =	88,26	88,19	88,21	88,22	88,21
H^{24} =	24 =	11,74	11,73	11,76	11,75	11,76
	204	100,00	99,92	99,97	99,97	99,97.

Es ergiebt sich somit für beide Oele, ihres spec. Gewichtes ungeachtet, eine gleiche procentische Zusammensetzung, der Formel $C^{30}H^{24}$ entsprechend. Lackmus, Curcuma und Fernambuk-Papier werden durch die Oele nicht verändert. Gegen Reagentien verhielten sich beide Oele vollkommen gleich und zwar ergaben sich folgende charakteristische Reactionen.

J o d. Auf Zusatz einer geringen Menge dess. zeigt sich nur eine leichte aufstossende Bewegung, ohne Dampfentwickelung und Temperaturerhöhung. Das Oel färbt sich anfangs

violett, später grünlich, zuletzt gelbbraun. Bei Zusatz einer grössern Jodmenge erfolgt Temperaturerhöhung und lebhaftes Fulminiren, wobei sich reichliche Joddämpfe entwickeln. Die Mischung färbt sich bei gelinder Erwärmung blaugrün, bald darauf rein blau, schliesslich schön violett.

Die Consistenz hat zugenommen, der spec. Cubebengeruch ist sehr modificirt. Auf Zusatz von Weingeist entsteht gelbbraune Lösung unter Absonderung einer schwarzen Masse.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Oel grünlichgelb, orange, dann braunroth, bei gelindem Erwärmen carmoisinroth, die Säure färbt sich rothbraun. Auf Wasserzusatz wird diese Färbung schmutzig rothbraun. Bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das Oel. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. bewirkt beim Erwärmen gelbe, bis bräunliche Färbung und zuletzt unter Stossen und Spritzen die Oxydation zu einem gelbbraunen Harze, das in Kalilauge zum Theil mit schön santelrother Farbe löslich ist.

Rauchende Salpetersäure wirkt sofort stürmisch ein und bildet ebenfalls Harz.

Königswasser färbt sich sogleich gelbgrün, dann braun und verwandelt das Oel in dunkelbraunes Harz.

Stärkste Salzsäure ist kalt ohne Einwirkung; in der Wärme bräunt sich die Mischung und wird schliesslich rothbraun.

Wasserfreies salzsaures Gas.

In ein zu $^3/_4$ mit äther. Cubebenöl gefülltes Glas wurde ein starker, über mit HO,SO^3 getränkten Bimssteinstücken getrockneter Strom von HCl-Gas eingeleitet. Schon durch die ersten durchgehenden Glasblasen wurde das Oel milchig getrübt, nach einigen Minuten bräunte sich dasselbe und nahm schliesslich eine schön violette Farbe an. Dabei erwärmte es sich nicht unbedeutend und wurde desshalb mit Eis gut abgekühlt. Nach $2^1/_2$ stündigem ununterbrochenen Einleiten von HCl-Gas verdickte sich das Oel zu einer salbenartigen Masse von violetter Farbe, in welcher sich deutlich kleine

Krystalle entdecken liessen. Diese wurden durch Drücken zwischen Fliesspapier möglichst von dem flüssigen violetten Oele befreit, in heissem Weingeist gelöst und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Dieses begann sofort und nach kurzer Zeit hatte sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurden sie als feine weisse Nadeln erhalten, welche mikroskopisch betrachtet, schiefwinklige Prismen darstellten. Sie zeigten sich geruch- und geschmacklos, nur langsam und in kleiner Menge lösl. in kaltem Weingeist, in heissem Weingeist hingegen so reichlich, dass beim Erkalten die Lösung zu einer Krystallmasse gestand. Auch in Aether, C^2S^4, Chloroform, fetten und äth. Oelen sind sie etwas löslich. Sie schmelzen bei 120—125 °C., erstarren wieder bei 112 °C., stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Entwickelung von HCl-Dämpfen, unter Rücklassung einer fetten öligen Flüssigkeit, ähnlich dem von den Krystallen getrennten Liquidum. Die Krystalle sind neutral gegen Reagenspapier. Mit Jod zusammengerieben bräunen sie sich. Erwärmte HO,SO^3 entwickelt unter Bräunung HCl-Dämpfe. Rauchende Salpetersäure bräunt und verharzt dieselben.

Bei der Elementaranalyse, welche wegen des Chlorgehaltes der Verbindung mit einem Gemisch von CuO und PbO,CrO^3 ausgeführt wurde, ergaben sich folgende Zahlen für die bei 100 °C. getrocknete Verbindung:

			Kohlensäure.		Wasser.
I,	0,312 Grm.	gaben	0,7423 Grm.	u.	0,2612 Grm.
II,	0,255 „	„	0,6074 „	„	0,2216 „
III,	0,290 „	„	0,689 „	„	0,2430 „

Daraus berechnen sich Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor (letzteres aus der Differenz) in Procenten wie folgt:

berechnet.			gefunden. I.	II.	III.	
C^{30}	180	= 64,98	64,89	64,96	64,87	direct bestimmt.
H^{26}	26	= 9,38	9,31	9,40	9,32	direct bestimmt.
Cl^2	71	= 25,64	25,80	25,64	25,81	(aus d. Differenz).
	277.	100,00	100,00	100,00	100,00.	

0,5 Grm. der salzs. Verbindung, längere Zeit mit Kali-Natronhydrat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, mit NO^5 angesäuert und mit Silberlösung gefällt, gaben 0,516 Grm. Chlorsilber = 0,1276 Grm. Chlor = 25,62 Proc. Chlor.

Daraus ergiebt sich das Aequivalent der Verbindung nach der Proportion 0,1276 : 35,5 = 0,5 : x; x = 139,10.

Aus dem arithmetischen Mittel der für C, H und Cl gefundenen Procente, nämlich C = 64,91, H = 9,34 und Cl = 25,75 ergeben sich die wirklichen Verhältnisszahlen für C, H, Cl wie folgt:

100 : 64,91 = 139,10 : x; x = 90,28 für C
100 : 9,34 = 139,10 : y; y = 12,99 „ H
100 : 25,75 = 139,10 : z; z = 35,71 „ Cl

Es ist nun 90,28 : 6 = 15,04 oder abgerundet 15 C
12,99 : 1 = 12,99 „ „ 13 H
35,71 : 35,5 = 1,02 „ „ 1 Cl

So erhalten wir die Formel $C^{15}H^{13}Cl$ oder verdoppelt $C^{30}H^{26}Cl^2$. Man kann sich also diese salzsaure Verbindung als das Dichlorhydrat des Cubebenöls denken = $C^{30}H^{24},H^2Cl^2$ entsprechend den Verbindungen des Citronenöls und Terpenthinöls mit Salzsäure. Dieser Verbindung entsprechend habe ich auch die Formel des ätherischen Cubebenöls = $C^{30}H^{24}$ und die des krystallisirten Stearoptens = $C^{30}H^{24}O^2$ angenommen (nach neuerer Schreibweise = $C^{15}H^{24}$, und $C^{15}H^{24}O$).

Das beim Einleiten von Salzsäuregas in das äther. Cubebenöl entstandene flüssige Product

ist keine ächte Verbindung des Cubebenöls mit Salzsäure, da es schon beim Stehen an der Luft und noch mehr beim gelinden Erwärmen seinen Salzsäuregehalt verliert. Es scheint dasselbe mehr eine Modification des ätherischen Cubebenöls zu sein, welche HCl in reichlichem Maasse absorbirt, ohne es chemisch zu binden. Die violette Färbung dieses Oels geht nach einigen Tagen in eine dunkelbraune über. Der Cubebengeruch ist sehr modificirt und gleicht in etwas dem des

Castoreum. Mit Jod fulminirt das Oel nicht mehr, conc. Schwefelsäure färbt beim Erwärmen das Oel schön rothbraun unter Entwickelung von HCl-Gas.

Conc. Salpetersäure verwandelt dasselbe in ein braungelbes Harz.

Der Cubebencampher.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass das krystallisirte Stearopten des Cubebenöles, der Cubebencampher, nur in dem äther. Oele alter Cubeben enthalten ist und dass dasselbe hauptsächlich erst mit der zweiten Hälfte, also gegen das Ende des ersten Destillats übergeht, wogegen in dem ätherischen Oele frischer Cubeben kein Cubebencampher enthalten ist. Er scheint sich erst aus dem leichteren Cubebenöle durch Sauerstoffaufnahme zu bilden. Zur Abscheidung desselben mussten die betreffenden Oele mehre Tage lang auf — 12 bis — 14° C., ja auf — 25° C. (bei einer allgemeinen Lufttemperatur von — 8 bis — 10° C.) erkältet werden.

Aus dem äther. Oele der Cubebenstiele (welche kein leichtes Cubebenöl enthalten) lässt sich auch kein Cubebencampher abscheiden.

Legt man ein blankes Stück Kalium in das frisch destillirte Oel frischer Cubeben, so erleidet dasselbe nicht die geringste Veränderung, wogegen das Alkalimetall sich in dem äther. Oele älterer Cubeben sehr schnell mit einer Oxydschicht überzieht, ein Beweis, dass jenes ein reiner Kohlenwasserstoff, letzteres jedoch sauerstoffhaltig ist. Der Cubebencampher muss sonach als secundäres Product betrachtet werden, welches sich erst mit der Zeit aus dem ätherischen Oele bildet.

Die ausgeschiedenen Krystalle, 6,5 Grm. aus 100 Grm. Oel, wurden von demselben gesondert, durch Abtrocknen zwischen Fliesspapier möglichst von Oel befreit, in Weingeist gelöst und die Lösung der freien Verdunstung überlassen. Es schieden sich so nach einiger Zeit schöne, durchsichtige farblose Krystalle von rhombischer Form ab. Dieselben rie-

chen und schmecken nur schwach nach Cubeben und besitzen mehr einen campherartigen, kühlenden Geschmack, ohne etwas von dem brennenden Arom des äther. Oeles.

In Weingeist, Aether, C^2S^4, Chloroform, Petroleumäther, fetten und äther. Oelen lösen sich die Krystalle leicht auf. Die weingeist. Lösung zeigte analog dem Oele eine Drehung des polarisirten Lichtstrahles nach links.

Der Cubebencampher schmolz bei 65° C. zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem bereits bei 58° C. die untersten Schichten zu schmelzen anfingen und bei steigender Temperatur die übrigen Schichten nachsinterten; bei 52° C. erstarrte er wieder zu einer krystallinischen Masse. Er siedet constant bei 148° C. und sublimirt unzersetzt in weissen Nebeln, welche sich wieder krystallinisch an den kälteren Theilen des Röhrchens ansetzen. Mit Jod gelinde erwärmt giebt er eine violette, schliesslich dunkelbraune, dickölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Conc. Schwefelsäure löst den Cubebencampher farblos auf. Salpetersäure von 1,135 färbt den Campher bräunlich und führt ihn zuletzt in ein bräunliches Harz über; ebenso rauchende Salpetersäure, nur energischer. Königswasser färbt ihn gelbbraun.

Bei der Elementaranalyse lieferte der bei 50° getrocknete Campher folgende Zahlen:

I,	0,355 Grm.	gaben	1,0543 Kohlensäure	u.	0,374 Wasser.
II,	0,240 „	„	0,712 „	„	0,255 „
III,	0,212 „	„	0,6306 „	„	0,2214 „

Daraus ergeben sich:

berechnet für:			gefunden:	
		I.	II.	III.
C^{30} = 180	81,08	80,99	80,91	81,12
H^{26} = 26	11,71	11,71	11,80	11,60
O^2 = 16	7,21	7,30	7,29	7,28
222	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es folgt hieraus für den Cubebencampher die Formel $C^{30}H^{26}O^2$ oder $C^{30}H^{24},H^2O^2$ (nach neuer Schreibweise $C^{15}H^{24},H^2O$).

Man kann sich denselben gebildet denken durch Vereinigung eines Moleküls $C^{15}H^{24}$ mit 1 Molekül H^2O, so dass gewissermaassen eine Hydratbildung stattgefunden hat; man könnte den Cubebencampher auch Cubebenöl-Hydrat nennen. Es stimmt solches mit den Ansichten von Gerhardt und den Analysen von Blanchet und Sell überein, aber nicht mit Aubergier's Analysen, welcher für den Cubebencampher nur C = 76,57, aber H = 11,9 gefunden hatte.

b) Das durch Thonerde von Farbstoff, durch Weingeist von schleimigem Gummi und von Harz befreite wässrige Cubebenextract.

Es bildete eine rothbraune, zerreibliche, sehr hygroskopische Masse von fadem, nicht bittern, etwas salzigem Geschmack. In Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich zu schön rothbrauner Flüssigkeit, aber unlösl. in starkem Weingeist und Aether.

Gegen Reagenspapiere zeigte sich das Extract im frisch bereiteten Zustande vollkommen neutral, in Lösung aufbewahrt nahm es schwach saure Reaction an. Gerbsäure, Bleizucker, Bleiessig bringen in der Lösung reichliche Niederschläge hervor. Bei Behandlung der Bleiniederschläge unter Wasser mit HS, Entfernung des PbS und des überschüssigen HS wurde eine Lösung erhalten, die mit Chlorcalciumlösung und Weingeist einen reichlichen Niederschlag gab, welcher sich als äpfelsaurer Kalk erwies. Die Aepfelsäure ist in dem Extracte wohl als Kalisalz vorhanden und wird von kleinen Mengen essigs. Kalis begleitet. Die Anwesenheit beider Salze giebt einen Grund für die hygroskopische Beschaffenheit dieses Extractes. Die Essigsäure desselben wurde constatirt durch die Essigäther-Bildung bei Uebergiessen des Extractes mit Weingeist und conc. Schwefelsäure; beim Kochen trat ein schwacher Essigäthergeruch auf. Silberlösung bewirkte nur schwache Trübung, mithin war nur sehr wenig Chlorkalium vorhanden. Chlorbaryum bewirkte erst nach einiger Zeit eine Trübung. Eisensalze färbten die Extractlösung etwas

dunkler, ohne Fällung zu verursachen. Ebenso Kalilauge und Aetzammoniak. Alaunlösung keine Trübung; ebenso wenig wie Quecksilberchlorid; salpeters. Quecksilberoxydul, Kalkwasser und Barytwasser geben Niederschläge, letzteres erst nach einiger Zeit. Auch Zinnchlorür und Kieselfeuchtigkeit fällen dasselbe. Platinchlorid giebt nach einiger Zeit einen reichlichen Absatz von Kaliumplatinchlorid. Alkalische Kupferoxydlösung und ammoniak. Bleiessig gaben keine Reaction auf Traubenzucker.

Die Hauptmenge des Extractes scheint mithin ein den Cubeben eigenthümlicher Extractivstoff zu sein, mit einem Gehalt an äpfelsauren und essigs. Kali, während KCl und KO,SO^3 nur in geringer Menge, Gerbsäure nur in Spuren vorhanden sind. Sowohl das Extract der frischen, als das der alten Cubeben zeigten ein gleiches Verhalten; dagegen war in dem Extracte der Cubebenstiele kein essigs. Natron zu finden und auch die äpfels. Alkalien schienen in geringer Menge vorhanden zu sein. An Chlorkalium ist es reicher als das Cubebenextract. Im Uebrigen zeigte es dasselbe Verhalten wie dieses.

c) Der Farbstoff.

Aus den wässrigen Abkochungen der Cubeben, welche durch Weingeist von Schleim, Amylon und Eiweiss befreit, und nach Entfernung des Weingeistes mit hydratischer Thonerde behandelt worden waren, erhielt man den Cubebenfarbstoff an Thonerde gebunden. Zur Isolirung desselben wurde der noch feuchte, von Extractivstoff durch Waschen mit Wasser völlig befreite Farbenlack in ganz verdünnter Salzsäure gelöst, jedoch so, dass noch etwas davon ungelöst blieb, mithin die Thonerde noch in Ueberschuss blieb. Die filtrirte braune Lösung wurde durch Schütteln mit Thierkohle vom Farbstoff befreit, die Thierkohle gut ausgewaschen, dann mit alkalischem Wasser digerirt, die braunen Lösungen vorsichtig mit verdünnter SO^3 genau neutralisirt, eingeengt, mit gleichem Volumen Weingeist versetzt und zur Abscheidung des KO,SO^3 ruhig an einem kalten Orte stehen gelassen.

Die so erhaltene braune Farbstofflösung enthält nur noch Spuren von KO,SO^3. Freie Säure wurde bei allen Operationen möglichst vermieden, weil durch dieselbe die braune Farbe in eine rothbraune übergeführt wird.

Beim Abdampfen erhält man den Cubebenfarbstoff als eine nicht hygroskopische, zerreibliche, braune Masse, die sich leicht in Wasser, verdünntem Weingeist und in alkalischen Flüssigkeiten löst. Eisensalze und Alkalien färben die Lösung dess. etwas dunkler. Alaunlösung, namentl. nach Ammoniakzusatz fällt dens. vollständig. Gerbsäure bewirkt einen käsigen Niederschlag, ebenso Bleizucker und Bleiessig. Auch SnCl, kiesels. Kali und nach einiger Zeit auch HgCl bewirken Fällungen. Ohne Wirkung sind AgO,NO^5, BaO - u. CaO - Wasser, Barytsalze, HgO^2,NO^5 und HgO, NO^5.

d) Der Cubebenschleim.

Kocht man das Cubebenpulver mit wenig Wasser, so bemerkt man, dass sich hierbei ausserordentlich viel eines eigenthümlichen Schleimes absondert, welcher sich beim Verdünnen mit Wasser in der Flüssigkeit vertheilt und so das Absetzen des Ungelösten sehr erschwert, das Filtriren sogar unmöglich macht.

Er hat in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit dem Samenschleim der Quittenkerne, des Leinsamens etc. Durch successiven Weingeistzusatz habe ich denselben aus den durch Thonerdehydrat entfärbten Decoctflüssigkeiten gefällt. In diesem von Farbstoff und Extractivstoff freien Zustande, namentlich wenn man ihn nochmals in Wasser löst und wieder mit Weingeist fällt, bildet er getrocknet eine blassgelbe, zerreibliche, nicht hygroskopische, geschmacklose und geruchlose Masse, welche sich im Wasser leicht wieder löst, in verdünntem Weingeist hingegen unlöslich ist. Aus seinen Lösungen wird er durch Weingeist gefällt, ebenso durch Gerbsäure und Barytwasser, nach einiger Zeit auch durch Zinnchlorür und Kieselfeuchtigkeit. Keine Fällung bewirken Bleizucker, Bleiessig, Silberlösung, Barytsalze, Eisen-, Quecksilbersalze, Kalkwasser, Alaunlösung, Alkalien und Säuren. Auch Jod-

lösung ist ohne Einwirkung. Mit Salpetersäure gekocht, liefert er unlösl. Schleimsäure und als Endproduct Oxalsäure.

Der zweimal wieder aufgelöste und von Neuem gefällte, bei 100° C. getrocknete Schleim gab bei Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

I,	0,359 Grm.	gaben	0,583 Kohlensäure	u.	0,1994 Wasser
II,	0,328 „	„	0,532 „	„	0,182 „
III,	0,3161 „	„	0,5148 „	„	0,176 „

Daraus ergeben sich folgende Procent:

berechnet für:			gefunden:		
			I.	II.	III.
C^{12}	= 72	= 44,44	44,30	44,23	44,42
H^{10}	= 10	= 6,17	6,17	6,16	6,18
O^{10}	= 80	= 49,39	49,53	49,61	49,40
	162	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ergiebt sich hiernach für diesen Schleim die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ (nach neuerer Schreibweise $C^5H^{10}O^5$); derselbe scheint in der Mitte zwischen dem in Leinsamen, Quittenkernen, Flohsamen etc. enthaltenen Schleime und dem wirklichen Gummi zu stehen; er quillt im frischabgeschiedenen Zustande bassorinartig auf, ist er aber einmal abgeschieden und getrocknet, so hat er damit diese Eigenschaft verloren und löst sich nun wie das wirkliche Gummi in Wasser leicht auf, ohne jedoch die Klebkraft des letzteren zu besitzen. Es ist sonach der Cubebenschleim als ein eigenthümlicher Pflanzenschleim anzusehen.

Das in den Cubebenstielen enthaltene Gummi zeigte genau dasselbe Verhalten und ist identisch mit dem Cubebenschleim.

e) Das Cubebin.

Der erste, welcher desselben Erwähnung thut, ist Cassola in Neapel. Er beschreibt dasselbe als eine grünlichgelbe, terpenthinartige, unkrystallisirbare, in Aether und Weingeist lösliche, bei 30° schmelzende und in höherer Temperatur sich zersetzende Masse. Monheim giebt den Schmelzpunkt desselben zu 20°, den Siedepunkt zu 30° an. Das sogenannte

Cubebin beider Chemiker war ein Gemenge aus wirklichem kryst. Cubebin mit äther. und fettem Oel, vielleicht auch noch mit Harz verunreinigt. Erst Capitaine und Soubeiran erhielten es in weissen Nadeln krystallisirt.

Ich habe zur Darstellung des Cubebins das vom fetten Oele befreite Cubebenharz mit einer im Verhältniss von 1 : 4 mit Wasser verdünnten Kalilauge bei 50 bis 60° C. behandelt und diese Operation so oft wiederholt, als noch Harz dabei gelöst wurde. So wird das Cubebin als eine blassgelbe bröckliche Masse isolirt und man hat nur noch nöthig, dasselbe durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Es empfiehlt sich diese Methode, da von dem Cubebin nichts verloren geht, wie dies bei der Behandlung der weingeistigen Harzlösung mit Kalilauge (nach Soubeiran und Capitaine) der Fall ist, und man dessen Zersetzung durch zu concentrirte Kalilauge vermeidet, durch welche es in braunes, klebriges, amorphes Harz verwandelt wird. So lässt sich erklären, dass Bernatzik, indem er das rohe Cubebenharz mit starker Kalilauge zum Sieden erhitzte, nur 0,404 % Cubebin erhielt, während gute Cubeben durchschnittlich 2,5 % Cubebin enthalten. An dessen Stelle erhielt er dann 3,515 % indifferentes Harz (verharztes Oel und amorphes Cubebin nach Bernatzik's Meinung), nicht ahnend, dass er das Cubebin durch unrichtige Behandlungsweise erst in diesen amorphen Zustand übergeführt hatte. Allerdings ist in den Cubeben indifferentes Harz vorhanden, jedoch in dem von Alkali nicht gelösten Harzcomplexe finden sich davon nur sehr geringe Mengen, da es mit dem sauren Harze in die alkalische Lösung übergeht. Was Bernatzik indifferentes Harz nennt, war somit grösstentheils amorph gewordenes Cubebin, dagegen besteht das in Alkalien lösliche Harz, welches nach seiner Angabe nur aus Cubebensäure gebildet wird, zu drei Viertheilen aus wirklichem indifferenten Harz. Es ist dies ein Irrthum, welcher nur durch eine ganz oberflächliche und flüchtige Behandlungsweise stattfinden konnte und welcher um so weittragender ist, als dadurch nicht nur die ganze procentische Zusammensetzung des Cubebenharzes

eine völlig falsche geworden ist, sondern auch die medicinische Wirksamkeit des in Alkalien löslichen Theiles von vornherein illusorisch wird, da nur $^1/_4$ dieser Substanz aus Cubebensäure besteht.

Bei der natürl. Verwandtschaft, welche die Cubeben zu den übrigen Vertretern der Piperaceen haben, lag der Gedanke nahe, dass einer Analogie zwischen Cubebin und Piperin bestehe, obgleich ersteres stickstofffrei ist.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen ich das Cubebin allein, in der Wärme oder in weingeist. Lösung mit Salzsäuregas behandelte, zeigte durch ihre negativen Resultate, dass das Cubebin keine basischen Eigenschaften besitzt. Ebenso wenig vermochte ich Verbindungen des Platinchlorids und des Quecksilberchlorids mit demselben zu erzielen. Weingeistige Lösungen von Jod, Gerbsäure, Fe^2Cl^3, Bleizucker, CaCl, essigs. Baryt, AgO,NO^5 und $PtCl^2$-HgCl zeigten keine Reactionen.

Eine weingeistige Lösung des Cubebins mit KO,HO 12 Stunden im Dampfbade erhitzt, färbte sich gelb, jedoch ohne Zucker zu bilden; auch eine 12stündige Digestion mit weingeisthaltiger Schwefelsäure führte zu keinem besseren Resultate.

Cubebin, längere Zeit mit conc. Salzsäure gekocht, ging in einen harzartigen Körper über, ohne eine salzartige Verbindung und ohne Traubenzucker zu liefern. Auch ein directes Kochen mit alkalischer Kupferoxydlösung und eine Behandlung mit Emulsin blieben erfolglos.

Es ergiebt sich somit, dass das Cubebin weder eine organische Base, noch ein Glykosid ist, vielmehr ein indifferenter krystallisirbarer Körper von harzartiger Structur, welcher durch chemische Agentien seine Krystallisirbarkeit verliert und in eine amorphe harzige Modification übergeht.

Reines Cubebin bildet feine, weisse, nadelförmige, fast seidenartige Krystalle, die sich in Gruppen krustenartig ansetzen und getrocknet grosse Aehnlichkeit mit schwefels. Chinin haben. In Substanz sind dieselben völlig geschmacklos, in weingeistiger Lösung zeigen sie aber einen bitteren Geschmack.

In kaltem Wasser ist das Cubebin unlöslich; heisses Wasser nimmt etwas davon auf, so dass die Lösung einen bitterlichen Geschmack bekommt. Kalter Weingeist löst es nur langsam und in geringer Meng, siedender löst es so reichlich, dass die Lösung beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Aether löst es in der Wärme reichlich, Chloroform, C^2S^4, Essigsäure, fette und äther. Oele lösen es ebenfalls. 1 Th. Cubebin braucht bei 15° C. dreissig Theile Aether und 75 Th. Weingeist zur Lösung.

Es schmilzt bei 125—126° C. zu einer blassgelblichen Flüssigkeit, nachdem bereits bei 118° C. die untersten Schichten zu schmelzen anfingen und bei 122° die übrigen nachsinterten. (Sämmtliche Schmelz-, Erstarrungs- und Siedepunkte habe ich in der Weise ausgeführt, dass ich die zu prüfende Substanz in ein feines ausgezogenes Glasrohr brachte, dasselbe innig mit einem Thermometer, unten durch Umwickeln mit Platindraht, oben durch Kautschukring verband und den ganzen Apparat im Schwefelsäurebade erhitzte. Bei den ätherischen Oelen habe ich das Thermometer direct in das Oel in einen, ebenfalls im Schwefelsäurebade stehenden mit dem Oele beschickten Cylinder getaucht).

Bei 110° C. erstarrt das geschmolzene Cubebin wieder. Ueber 126° erhitzt bräunt es sich und fängt bei etwa 190° an zu sieden, ohne sich jedoch zu verflüchtigen. Beim Erkalten liefert es dann ein braunes etwas klebriges Harz, welches sich im Weingeist und Aether wieder löst, ohne jedoch wieder zu krystallisiren. Gegen Reagentien verhält es sich noch wie das krystall. Cubebin. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, bräunt sich und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme, unter Rücklassung von etwas Kohle.

Gegen Pflanzenfarben verhält es sich völlig indifferent.

Conc. Schwefelsäure färbt es intensiv kirschroth, beim Verdünnen mit Wasser wird die Färbung rosenroth bis blassviolett, zuletzt verschwindet die Färbung. Saures chroms. Kali färbt die rothe Flüssigkeit braun, beim Erwärmen dunkel smaragdgrün und bei Wasserzusatz schön grün, während eine dunkelrothe Masse sich ausscheidet.

Conc. Salpetersäure bräunt das Cubebin und löst es beim Erwärmen zu brauner Flüssigkeit, die durch Wasser nicht gefällt, beim Kochen aber rothbraun wird.

Rauchende Salpetersäure löst es mit rothbrauner Farbe; Wasser fällt die Lösung nicht.

Königswasser verwandelt es in ein braunes Harz.

In einem Strome von Chlorgas liefert das Cubebin keine bestimmten Producte, es scheidet sich unter HCl-Bildung Kohle ab.

Das bei 100° C. getrocknete Cubebin gab mit CuO verbrannt:

I,	0,319 Grm.	0,7815 Grm. C^2O^4	u.	0,1657 Grm.	HO.
II,	0,210 „	0,515 „ „	„	0,1082 „	„
III,	0,245 „	0,600 „ „	„	0,1275 „	„

In Procenten ausgedrückt:

berechnet für	gefunden		
	I.	II.	III.
C^{66} = 67,08	66,85	66,89	66,79
H^{34} = 5,76	5,77	5,72	5,78
O^{20} = 27,09	27,38	27,39	27,43
100,00	100,00	100,00	100,00.

Es würde sonach die empirische Formel für das Cubebin = $C^{66}H^{34}O^{20}$ (nach neuer Schreibweise = $C^{33}H^{34}O^{10}$) sein.*)

f) Das indifferente Cubebenharz.

Das von Bernatzik so genannte Harz ist nur ein unreines durch Behandlung mit conc. Kalilauge amorph gewordenes Cubebin.

Das von mir erhaltene indifferente Cubebenharz bildet eine gelbbraune, ziemlich spröde und zerreibliche Masse, leichtlöslich in Weingeist und in ätzenden Alkalien, sehr wenig löslich dagegen in Aether, C^2S^4 und Chloroform (zum wesentl.

*) Nach den von Heldt ermittelten Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Cubebins kann demselben die Formel $C^{60}H^{30}O^{18}$ (= 2 $C^{30}H^{24}$ — 18 H + 18 O) zugetheilt werden. Diese Formel verlangt C = 67,415, H = 5,618 und O = 26,967%). *H. L.*

Unterschied von Cubebin und saurem Cubebenharz). In seinen Auflösungen besitzt dieses indifferente Harz einen bittern kratzenden Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich ganz neutral. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Es schmilzt bei 66° C. und erstarrt wieder bei 58° C., stärker erhitzt siedet es unter Zersetzung.

Durch seine Unkrystallisirbarkeit und das Verhalten gegen Lösungsmittel unterscheidet es sich von Cubebin; durch das indifferente Verhalten seiner weingeistigen Lösung gegen weingeistige Lösungen von Bleizucker, essigs. Kupferoxyd, essigs. Baryt, CaCl, HgCl und AgO, NO^5 unterscheidet es sich von dem sauren Cubebenharze, welches durch diese Agentien gefällt wird.

Conc. HO, SO^3 färbt dasselbe schön carmoisinroth; diese Färbung verschwindet bei Zusatz von Wasser, Weingeist und beim Neutralisiren mit Basen. Auf Zusatz von $KO, 2CrO^3$ verwandelt sich die Farbe in Braungrün und beim Erwärmen in ein schönes Saftgrün, welches mit Wasser eine vollkommen klare, etwas in's Gelbliche übergehende Lösung giebt.

Conc., so wie rauchende Salpetersäure färben dasselbe rothbraun. Salzsäure ist ohne Einwirkung.

Die Elementaranalyse des geschmolzenen Harzes mit CuO ergab:

I,	0,3965 Grm.	lieferten	0,908 Kohlensäure	u.	0,209 Wasser
II,	0,441 „	„	1,010 „	„	0,232 „
III,	0,4195 „	„	0,9591 „	„	0,2245 „

Dies giebt in Procenten:

berechnet für	gefunden I.	II.	III.
C^{26} = 62,40	62,47	62,45	62,35
H^{14} = 5,60	5,84	5,84	5,71
O^{10} = 32,00	31,69	31,71	31,94
100,00	100,00	100,00	100,00.

Die empirische Formel für das indifferente Harz wäre sonach $C^{26}H^{14}O^{10}$ (nach neuer Schreibweise $C^{13}H^{14}O^5$). Es

ist dieses Harz kohlenstoffärmer als das Cubebin; im Wasserstoffgehalte sind beide einander gleich.*)

g) Das fette Oel der Cubeben

besitzt eine dunkelolivengrüne Farbe, ist bei gewöhnl. Temperatur ziemlich dickflüssig und erstarrt bei 0^0 zu einer salbenartigen Masse; bei gelinder Erwärmung wird es dünnflüssig. Es ist nicht flüchtig, geruchlos, von mildem, fettartigen, nicht bitteren Geschmack, neutral gegen Pflanzenfarben. In kaltem Weingeist löst es sich langsam, aber vollständig, namentl. in grösseren Mengen des Lösungsmittels und bei nicht zu niedriger Temperatur. Die Lösung besitzt schön olivengrüne Farbe. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, C^2S^4, in fetten und äther. Oelen. In wässrigem Weingeist ist es unlöslich. Conc. Schwefelsäure färbt sich mit dem Oele roth (charakteristische Färbung der Cubebinpräparate).

Salpetersäure bräunt dasselbe beim Erwärmen. Mit Kalilauge behandelt bildet es zunächst eine bröckliche braungrüne Masse, welche sich seifenartig theilweise in Wasser löst. Dieses Oel ist die Ursache der schmierigen Consistenz des Weingeistextractes der Cubeben und als das grünfärbende Princip desselben zu betrachten.**) Es scheint dasselbe ein Gemengtheil der sogenannten fetten harzartigen Substanz zu sein, welche Bernatzik flüchtig in seinen Analysen erwähnt.

h) Die Fettsubstanz.

Sie bildet eine grüngelbe salbenartige Masse, welche bei $30^0 - 32^0$ zu einem dünnen Oele schmilzt. Sie ist geruchlos, von schwach aromatischem, fettartigen Geschmack, neutraler Reaction. In kaltem Weingeist unlöslich, in kochen-

---

*) Die Formel $C^{30}H^{17}O^{11}$ oder verdoppelt $C^{60}H^{34}O^{22}$ verlangt C $= 63,15$, H $= 5,96$ und O $= 30,89$. Es wäre alsdann das amorphe ndifferente Cubebenharz durch $+ 4$ HO vom Cubebin verschieden. $C^{60}H^{30}O^{18} + 4\,HO = C^{60}H^{34}O^{22}$. *H. L.*

**) Die grüne Farbe dieses Oels möchte einem Gehalte an Chlorophyll zuzuschreiben sein. *H. L.*

dem löslich, beim Erkalten sich vollständig wieder ausscheidend. In jedem Verhältniss und leicht lösl. in Aether, C^2S^4, Chloroform, Benzin und Petroleumäther. Mit Kalilauge gekocht wird sie verseift zu einer braungrünen, in Wasser löslichen Masse. Durch conc. Schwefelsäure wird sie roth gefärbt, durch conc. Salpetersäure beim Kochen gebräunt. Diese Substanz scheint sich den vegetabilischen Fetten, welche sich öfters in Samen und auch anderen Pflanzentheilen finden, anzureihen.

i) Das saure Cubebenharz.

Mit dem Namen „Cubebensäure" bezeichnet Bernatzik das von mir schon erwähnte saure Harz der Cubeben und zwar soll es nach ihm die Substantia agens derselben ausmachen.

Nach Bernatzik (Archiv d. Pharm. Bd. 129 S. 124) wird zur Darstellung derselben der Absatz aus dem äther. Cubebenextracte oder das ölfreie Extract. Cubebar. resinos. in Weingeist gelöst, mit der halben Gewichtsmenge conc. Kalilauge vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in einer geräumigen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und so weit mit Wasser versetzt, dass die Menge desselben etwa das 50fache vom Gewichte der genannten harzigen Materie beträgt.

Die nach 48 Stunden klargewordene alkalische Flüssigkeit wird von dem Weichharze abgegossen, dieses mit heissem Wasser gewaschen und die vereinigte Flüssigkeit mit Chlorbaryum-Lösung so lange versetzt, als sich ein Niederschlag bildet, den man nach dem Absetzen filtrirt, mit der 10—20fachen Wassermenge mehremale nacheinander auskocht, die siedendheissen Auszüge abfiltrirt, die gesammten Filtrate vermischt, bis auf den 10. Theil eindampft und heiss unter fleissigen Umrühren mit Salzsäure zerlegt. Das so erhaltene Harz wird wiederholt durch Rühren mit siedendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. So weit Bernatzik.

Versetzt man eine alkalische Harzlösung mit Chlorbaryum, so fällt Barythydrat nieder und das lösende Alkali geht in neutrales Chloralkalimetall über; alles gelöste Harz, sowohl saures als indifferentes muss ebenfalls niederfallen, da es seines alkalischen Lösungsmittels beraubt ist. Der so entstandene Niederschlag soll aber nach Bernatzik „cubebensaurer Baryt" sein und durch Kochen mit Wasser in Lösung übergeführt werden (analog dem ölsauren Baryt, welcher nach Gottlieb's Darstellungsmethode der reinen Oelsäure in siedendem Weingeist sich löst). Diese Analogie ist aber nicht vorhanden und in Folge dieser unglücklichen Wahl mag wohl der seelige Medicinalrath Bley in seinem Referate jenes grosse Fragezeichen neben das Wort Chlorbaryum gesetzt haben. Allerdings existirt eine Verbindung zwischen Cubebensäure und Baryt, doch kann das, was nach Bernatzik's Methode durch BaCl gefällt wird, nur zum kleinsten Theile daraus bestehen, denn abgesehen davon, dass $^3/_4$ des in Alkalien löslichen Cubebenharzes aus indifferentem Harze besteht (was Bernatzik nicht wusste), ist für das letzte Viertel, welches wirkliche Cubebensäure ist, dieser Weg durchaus nicht geeignet, sie an Baryt zu binden, da sie eine schwache Säure ist.

Indem ich die alkalische Harzlösung mit BaCl versetzte, entstand eine reichliche Fällung von Barythydrat; gleichzeitig schied sich das gelöste Harz als ein Gerinnsel theils noch in der Flüssigkeit schwebend ab. Den erhaltenen Niederschlag filtrirte ich ab, kochte ihn nach Bernatzik's Vorschrift mit der 20fachen Wassermenge aus, filtrirte heiss, engte das Filtrat ein und fügte Salzsäure hinzu. Es hatte sich bei diesem Auskochen wohl eine Menge von Barythydrat gelöst, allein die Mengen des sich lösen sollenden cubebensauren Baryts waren bei der ersten Auskochung gleich Null und bei den weiteren setzten sich nur wenige harzartige Flocken ab, als mit HCl neutralisirt wurde.

Die Auskochung dieses Barytniederschlags mit Wasser ist eine verfehlte Methode, um den in Wasser so ungemein

wenig lösl. cubebens. Baryt zu isoliren. Es scheint fast unmöglich, dass Herr Bernatzik diese Operationen, welche er angiebt, wirklich ausgeführt hat; denn hätte er solches, so würde er bemerkt haben, dass im günstigsten Falle immer noch $^3/_4$ des auszukochenden Harzniederschlages ungelöst, von mitgefälltem indifferenten Harz herrührend, zurückgeblieben waren; er würde dann nicht 3,458 Procent Cubebensäure, sondern nur 1 Proc. derselben gefunden haben.

I. Eine Darstellungsweise der Cubebensäure habe ich oben schon mitgetheilt; folgende 2 Methoden fand ich ebenfalls zu einem guten Ziele führend.

II. Man löst das durch Kalilauge aufgenommene und durch HCl wieder ausgefällte Harz nach dem Auswaschen in dem doppelten Gewicht Weingeist, versetzt die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von CaCl und so viel Ammoniak, dass sie eine ganz schwache Trübung zeigt, die man durch Weingeistzusatz wieder zum Verschwinden bringt und stellt dann das klare Gemisch in einem bedeckten Gefässe bei Seite. Nach Verlauf von 1—2 Tagen hat sich der cubebensaure Kalk vollständig abgelagert; man filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit Wasser gut aus und zerlegt ihn dann durch Salzsäure (Chlorcalcium-Lösung allein, ohne Ammoniak, fällt die Cubebensäure nicht).

III. Eine weingeistige Lösung desselben Harzgemenges wird mit einer weingeistigen Bleizucker-Lösung versetzt, wodurch sofort eine Fällung von cubebensaurem Bleioxyd erfolgt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Weingeist gut ausgewaschen und dann unter Weingeist durch HS-Gas zerlegt. Die so erhaltene weingeistige Lösung von Cubebensäure wird vom PbS abfiltrirt und im Dampfbade unter zeitweiliger Ergänzung des Weingeists so lange erwärmt, bis kein HS-Geruch mehr wahrzunehmen ist; dann kann man die Lösung entweder einengen und die Cubebensäure durch Wasserzusatz abscheiden, oder was leichter ausführbar und practischer ist, dieselbe durch ammoniakal. CaCl als cubebens. Kalk fällen und diesen mit HCl zerlegen.

Die so erhaltene Cubebensäure hat immer noch gelbbräunliche Farbe; man befreit sie davon durch Auflösen in Weingeist und Schütteln mit absolut reiner Thierkohle. Gewöhnliche Thierkohle würde viel Cubebensäure zurückhalten. Die entfärbte Lösung engt man ein, fügt zu derselben CaCl-Lösung und Ammoniak und überlässt das Gemisch der Ruhe. Den ausgeschiedenen cubebens. Kalk zerlegt man durch Salzsäure, wäscht die abgeschiedene Cubebensäure mit Wasser gut aus und trocknet sie zunächst zwischen Fliesspapier bei möglichstem Abschluss der Luft und schliesslich vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure. So dargestellt bildet die Cubebensäure eine weisse, harzartige zwischen den Fingern erweichende Masse, welche unter dem Mikroskop selbst bei starker Vergrösserung keine krystallinische Structur zeigt, sondern als eine amorphe harzige Substanz erscheint. Mit der Zeit nimmt sie eine bräunliche Farbe an, besonders bei längerem Liegen an der Luft. Sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, Aether, Ammoniak, verdünnten und concentrirten ätzenden Alkalien. Ihre Lösungen zeigen nur eine äusserst schwache saure Reaction.

Auch ihre Verbindungen sind nicht in Krystallen darstellbar. Der Vergleich mit der krystallisirbaren Copaivasäure, welchen Bernatzik zieht, ist wenig treffend, passender wäre die mit der ebenfalls amorphen Pininsäure des Colophonium.

Ich habe versucht, dieselbe aus Alkohol, aus wässrigem Weingeist, C^2S^4, Petroleumäther, Chloroform, Ammoniak, schwacher Kalilauge, durch Abscheiden mit HCl etc. zur Krystallisation zu bringen, jedoch vergebens. Alle Versuche ergaben bei freier Verdunstung dasselbe Resultat: die Flüssigkeit bräunte sich und hinterliess das Harz amorph, wie es gelöst worden war und obendrein noch gebräunt. Auch ein Verdunsten bei vollständigem Luftabschluss unter dem Recipienten der Luftpumpe führte zu keinem besseren Resultate.

Die Cubebensäure wird aus weingeistiger Lösung durch Metalloxydsalze und die Salze der Erdalkalien gefällt. Mit Alkalien hingegen geht sie lösliche Verbindungen ein, welche

ebenfalls amorph sind. Es ist daher ein Irrthum, wenn Bernatzik von krystallisirten cubebensauren Alkalien spricht; auch ein krystallisirter cubebensaurer Baryt existirt nicht. Die Cubebensäure schmilzt bei 56° Cels., bei stärkerer Hitze bräunt sie sich und wird zuletzt geschwärzt.

Conc. Schwefelsäure färbt dieselbe carmoisinroth, mit einem Stich ins Johannisbeerroth, auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Wasser wird die Farbe cerisroth; bei mehr Wasser oder bei Weingeistzusatz verschwindet die Färbung vollständig.

Fügt man zu der rothen Schwefelsäure-Mischung etwas einfach chromsaures Kali; so zeigt sich eine beim Erwärmen intensiver werdende grüne Färbung. Wasserzusatz verursacht keine Fällung, sondern giebt damit eine schön grüne Lösung (Unterschied vom Cubebin, welches damit nur eine gelbbraune, etwas röthliche Färbung giebt). Saures chroms. Kali giebt damit eine mehr schmutzig grüne Färbung, die bei Wasserzusatz und Erwärmung ins Gelbgrüne übergeht, (weniger intensiv wie bei Cubebin und merklich verschieden von der Färbung des indifferenten Harzes unter gleichen Umständen). Salzsäure von 1,19 spec. Gew. ist ohne Einwirkung auf Cubebensäure.

Eine alkalische Lösung der Cubebensäure wird durch Salpetersäure anfangs weiss gefällt, bei Ueberschuss von NO^5 und bei längerem Stehen färbt sich das gefällte Harz gelblich und beim Erwärmen bräunlich. Salpetersäure von 1,35 sp. Gew. zeigt in der Kälte keine besondere Einwirkung, beim Erwärmen bräunt sich die Harzsäure, schliesslich färbt sie sich schwarzbraun und wird dabei theilweise unlöslich in Alkalien und Weingeist. Rauchende Salpetersäure färbt sie sogleich gelblichbraun und beim Erwärmen braunschwarz. Königswasser desgl.

Elementaranalyse des cubebensaur. Silberoxyds: (über dessen Darstellung weiter unten).

I, 0,456 Grm. dess. hinterliessen im Verbrennungsschiffchen einen Rückstand von 0,1986 Grm. Silber = 0,2133 Grm. Silberoxyd.

II, 0,4621 Grm. gaben 0,2012 Ag = 0,2161 Grm. AgO.
III, 0,413 „ „ 0,1799 „ „ 0,1932 „ „

Es sind also enthalten

in		Säure	AgO
I, 0,456 Grm. cubebensaurem AgO		0,2427 u.	0,2133 Grm.
II, 0,4621 „ „ „		0,2460 „	0,2161 „
III, 0,413 „ „ „		0,2198 „	0,1932 „

und zwar ergaben jene

	C^2O^4	HO
I, 0,2427 Grm. Cubebensäure	0,5250 u.	0,099 Grm.
II, 0,246 „ „	0,531 „	0,0995 „
III, 0,2198 „ „	0,4758 „	0,0890 „

Das würde in Procenten von C, H, O ausgedrückt geben:

	I.	II.	III.	Mittel.
C =	58,99	58,89	59,03	58,97
H =	4,53	4,49	4,49	4,50
O =	36,48	36,62	36,48	36,53
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des Salzes in Procenten:

	I.	II.	III.
Silberoxyd	46,79	46,76	46,77
Cubebensäure	53,21	53,24	53,23
	100,00	100,00	100,00

Durch directe Bestimmung fand ich in 0,5 Grm. cubebensaurem Silberoxyd:

I, 0,5 = 0,289 AgCl = 0,2337 AgO = 46,74 Proc. AgO.
II, 0,5 = 0,2895 „ = 0,2339 „ = 46,78 „ „

Das arithmetische Mittel ist also für 100 Th. cubebens. Silberoxyd

AgO = 46,77 und 53,23 Proc. Cubebensäure.

Das Aequivalent der Cubebensäure ergiebt sich nun durch

46,77 : 116 (Aequivalent des AgO) = 53,23 : x
x = 132,022.

Die wahren Verhältnisszahlen von C, H u. O in der Cubebensäure ergeben sich aus:

$100 : 132{,}022 = 58{,}97 : x;\ x = 77{,}85$ C
$100 : 132{,}022 = 4{,}50 : y;\ y = 5{,}94$ H
$100 : 132{,}022 = 36{,}53 : z;\ z = 48{,}21$ O.

Durch Division dieser Zahlen mit den entsprechenden Aequivalentzahlen erhält man

$77{,}85 : 6 = 12{,}97$ Aeq. C oder rund 13 Aeq. C
$5{,}94 : 1 = 5{,}94$ „ H „ „ 6 „ H
$48{,}21 : 8 = 6{,}03$ „ O „ „ 6 „ O.

Die Formel der Cubebensäure (wie sie im Silbersalze an AgO gebunden ist) wäre sonach $C^{13}H^{6}O^{6}$, oder nach molekularer Schreibweise $C^{13}H^{12}O^{6}$ (worin C = 12, H = 1, O = 16). Das Silbersalz der Cubebensäure hätte die Formel $2\,AgO,C^{26}H^{12}O^{12}$ (oder $Ag^{2}O,C^{13}H^{12}O^{6}$). Das Säurehydrat wäre sonach = $2HO,C^{26}H^{12}O^{12}$ (oder $H^{2}O,C^{13}H^{12}O^{6}$).

Die Verbindungen, welche die Cubebensäure mit Schwermetalloxyden und mit Erdalkalien eingeht, sind weisse amorphe, sich harzartig anfühlende Pulver, so gut wie unlösl. in Wasser und Weingeist. Mit Säuren in Berührung gebracht, zersetzen sie sich unter Abscheidung von Cubebensäure. Stark erhitzt schmelzen sie harzartig, wobei sie sich zersetzen.

Cubebensaurer Baryt = $2\,BaO, C^{26}H^{12}O^{12}$ (oder $BaO, C^{13}H^{12}O^{6}$).*) Er bildet sich, wenn man eine weingeistige Lösung der Cubebensäure mit einer weingeistigen Lösung von essigs. Baryt zusammenbringt. Ein weisses amorphes Pulver, nur äusserst wenig in siedendem Wasser löslich.

1 Grm. dess. bei 100° C. getrocknet gab beim Ausziehen mit Salzsäure und Fällung mit Schwefelsäure 0,562 Grm. BaO,SO^{3} = 0,369 Grm. BaO = 36,9 Proc. BaO und 63,1 Proc. Cubebensäure.

63,1 : 36,9 = 132 (Aequivalent der Cubebensäure) : x; x = 77,1 (gefundener BaO). Das Aeq. des BaO = 76,5.

Cubebensaur. Bleioxyd = $2\,PbO, C^{26}H^{12}O^{12}$ (oder $PbO, C^{13}H^{12}O^{6}$). Entsteht beim Vermischen einer weingeisti-

---

*) Bei den in Klammern eingeschlossenen Formeln gelten C = 12, O = 16, H = 1, Ba = 137,0, Ca = 40, Pb = 207, Ag = 108: bei den nicht in Klammern stehenden Formeln haben C, H, O, Ba, Ca, Pb, Ag die bekannte Bedeutung C = 6, H = 1, O = 8, Ag = 108 etc.

gen Lösung von Cubebensäure mit einer solchen von essigs. Bleioxyd. Ein weisses unlösl. Pulver. 1 Grm. cubebens. Bleioxyd bei 100° C. getrocknet wurde mit Salpetersäure digerirt und aus der filtrirten Lösung das PbO durch SO^3 ausgefällt; es ergaben sich 0,622 Grm. PbO, SO^3 = 0,458 PbO. 100 Th. Bleisalz enthalten also 45,8 Bleioxyd und 54,2 Cubebensäure

54,2 : 45,8 = 132 : x; x = 111,53 (anstatt 111,50 dem Aeq. des PbO).

Cubebensaurer Kalk = $2CaO, C^{26}H^{12}O^{12}$ oder $(CaO, C^{13}H^{12}O^6)$. Wird dargestellt durch Mischen einer ammoniakalischen Cubebensäurelösung mit Chlorcalcium, oder einer weingeistigen Lösung dieser Säure mit einer etwas ammoniakhaltigen weingeistigen Chlorcalciumlösung. In der Ruhe scheidet sich die Verbindung als weisses unlösl. Pulver ab. 1 Grm. bei 100° C. getrockneter cubebens. Kalk wurde mit Salzsäure ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit oxals. Ammoniak versetzt. Es ergaben sich 0,451 Grm. oxals. Kalk bei 100° C. getrocknet ($= 2CaO, C^4O^6 + 2HO$) = 0,173 Grm. CaO. 100 Th. cubebens. Kalk enthalten sonach 17,3 Th. CaO und 82,7 Th. Cubebensäure. Es verhalten sich also 82,7 : 17,3 = 132 : x

x = 27,61 (anstatt 28, den Aeq. des CaO).

Cubebensaures Silberoxyd = $2AgO, C^{26}H^{12}O^{12}$ oder $(Ag^2O, C^{13}H^{12}O^6)$. Dasselbe bildet sich, wenn man eine ammoniakalische Cubebensäurelösung mit Silberlösung zusammenbringt als ein weisses, unlösl., am Lichte sich schwärzendes Pulver. Wie oben bemerkt, enthalten 100 Th. cubebens. Silberoxyd 46,77 Th. Silberoxyd und 53,23 Cubebensäure.

Es verhalten sich also 53,23 : 46,77 = 132 : x

x = 115,98 (anstatt 116 = AgO).

4) Der Absatz aus ätherischem Cubebenextract.

Derselbe bildet sich bei längerem Aufbewahren solchen Extractes in reichlicher Menge und Bernatzik nahm aus ihm das Hauptmaterial zu seinen Untersuchungen. Er soll

nach ihm nur aus Cubebin und aus Cubebensäure bestehen. Durch Auswaschen mit kaltem Weingeist trennte er die darin unlösliche Cubebensäure von dem zurückbleibenden Cubebin. Die Lösung behandelte er dann weiter mit Chlorbaryum etc.

Die Zusammensetzung dieses Absatzes ist aber eine ganz andere, als Bernatzik annimmt; er besteht zum grössten Theile aus krystallinischem Cubebin, eingehüllt von verdicktem Cubebenöl, das wohl noch etwas fettes Oel beigemengt enthält, ausserdem noch umgeben von indifferentem Cubebenharz. Cubebensäure findet sich darin nur herzlich wenig, da es im Aether leicht und in allen Verhältnissen löslich ist, was mit den übrigen genannten Cubebenbestandtheilen nicht der Fall ist. Das was Bernatzik medicinisch anwendete und jene heilsamen Erfolge besitzen soll, wäre somit nicht die Cubebensäure (die nur zu einem verschwindend kleinen Theile in jenem Extracte vorkommt), sondern das indifferente Cubebenharz. Aus 450 Grm. jenes Absatzes erhielt ich 90 Grm. wirkliches Harz, abgesehen vom Cubebin und dem verdickten Cubebenöl, in welchen nur 4,2 Grm. Cubebensäure enthalten waren. Zu einer lohnenden Darstellung dieser Säure ist also jener Extractabsatz untauglich. Zur Abscheidung der Cubebensäure behandelte ich denselben mehremale mit einer im Verhältniss von 1 : 5 verdünnten Kalilauge bei 50° C., um die Harze von dem darin unlösl. Cubebin zu trennen. Letzteres reinigte ich durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Die alkalische Harzlösung wurde mit HCl neutralisirt und einige Zeit der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich eine braune zerreibliche Harzschicht an den Wänden der Schale abgeschieden, während auf der Flüssigkeit eine ziemlich reichliche Menge einer schmierig öligen grünen Masse schwamm (verdicktes Cubebenöl, gemengt mit fettem Oel). Das so erhaltene Harz verhielt sich wie indifferentes Cubebenharz, mit sehr geringen Mengen Cubebensäure. Es wurde in Weingeist gelöst und die eine Hälfte mit ammoniak. Chlorcalcium, die andere Hälfte mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt etc., wie bei der Cubebensäure bemerkt wurde.

Ueber die medicinischen Eigenschaften der Cubebenpräparate.

Die Heilerfolge, welche die Cubebensäure in den Händen von Bernatzik erzielt haben soll, sind dadurch schon ziemlich problematisch geworden, dass das von ihm angewendete Material der Hauptsache nach aus indifferentem Harz bestand, und somit, wenn wir zunächst überhaupt die Wirksamkeit der Cubeben aufrecht erhalten, das letztere als der Hauptträger derselben anzusehen sein würde. Jedoch auch hiermit hat es sein Bedenken. Betrachten wir zunächst die Heilerfolge, welche Bernatzik erhalten haben will, so finden wir, dass eine wirkliche positive Heilung gar nicht stattgefunden hat, sondern Alles nur auf eine anscheinende Besserung hinausläuft.

Was zunächst die physiologische Wirkung der Cubebenbestandtheile anbetrifft, so habe ich dieselben an mir selbst probirt, obschon mein Organismus nicht zu den kräftigsten gehört. Ich begann meine Versuche mit dem ätherischen Cubebenöl und zwar mit einer Dosis von 10 Tropfen in Zwischenräumen von je 2 Stunden. Bereits nachdem ich die 3. Dosis eingenommen hatte, verspürte ich ein eigenthüml. Gefühl in der Magengegend, nach genommener 4. Dosis vermehrte sich dasselbe zu einer unheimlichen Wärme, die den ganzen Körper durchzog. Nach der 6. und 7. Dosis steigerte sich dieselbe zu einem ungemeinen Brennen im Magen und gleichzeitig wurde der ganze Körper in gelinde Transpiration versetzt. Dabei war mir der Kopf so eingenommen und drehte sich in Folge dessen anscheinend alles so im Kreise herum, dass ich mich nur mit Mühe aufrecht erhalten konnte. Obschon ich während der ganzen Zeit nur sehr wenig gegessen hatte, verspürte ich nicht die geringste Neigung dazu; im Gegentheil widerte mich alles an, und auch das Schlucken wurde mir bedeutend erschwert.

Die Verdauungsorgane waren so alterirt, dass Kleinigkeiten leichter Speisen, die ich zu geniessen versuchte, sofort wieder erbrochen wurden. Eine Stunde nach Einnehmen der

7. Dosis stellte sich ein solches Kollern und derartige Leibschmerzen ein, begleitet von Diarrhöe und Schmerzen beim Harnlassen, dass mir gar ängstlich zu Muthe wurde und ich desshalb einige Tropfen Opiumtinctur einnahm. Während der ganzen Nacht konnte ich vor Schmerzen und fieberartiger Hitze keinen Augenblick schlafen, und fühlte mich am folgenden Tage so angegriffen, dass ich unfähig war, irgend etwas zu leisten. Erst nach Verlauf von 3 Tagen hatte ich mich wieder vollständig von den Folgen des äther. Oelgenusses erholt, musste mich jedoch immer noch in Acht nehmen, da der Magen noch eine gewisse Schwäche bewahrt hatte.

Nach Verlauf von 8 Tagen nahm ich von dem wässrigen Extracte und zwar 0,5 Grm. pro dosi in Zwischenräumen von 3 Stunden, ohne davon in einer merklichen Weise belästigt zu werden, selbst auch nicht am 2. Tage, wo ich 0,8 und schliesslich 2,0 Grm. einnahm und so doch 10,2 Grm. innerhalb 48 Stunden verbraucht hatte.

Ebenso verhielt es sich mit dem Cubebin, das ich in steigender Dosis von 0,2 bis 1,0 Grm. sechsmal täglich einnahm. Weder von den Digestionsbeschwerden, noch von der harntreibenden, noch von der Diarrhöe verursachenden Wirkung des ätherischen Oeles war bei dem Cubebin etwas zu spüren.

Anders verhielten sich die Harze. Sowohl das saure als das indifferente Harz wurden zuvor, um sie in eine lösliche Form zu bringen, mit kohlens. Kali geschmolzen und die Gemische in Dosen von 0,6 Grm. getheilt.

Das indifferente Harz in Zwischenräumen von anfangs 2, später einer Stunde innerhalb 15 Stunden genommen, brachte ein Gefühl der Wärme im Magen hervor, das jedoch nicht im entferntesten mit dem Brennen zu vergleichen war, welches das ätherische Oel verursacht hatte. Auch die Kopf- und Leibschmerzen zeigten sich nur im geringen Maasse, dagegen bemerkte ich eine bedeutende diuretische Wirkung, ohne jedoch eine schmerzhafte Empfindung dabei zu haben.

Das saure Harz zeigte im Allgemeinen dieselben Wirkungen, nur schien es eine noch stärkere harntreibende Kraft

zu besitzen als das indifferente Harz. Bei beiden zeigte sich eine Verminderung des Appetits und ein häufiges Aufstossen. Stuhlgang und Schlaf waren normal.

Um die eben beschriebenen physiologischen Wirkungen mit den therapeutischen vergleichen zu können, übergab ich reichliche Quantitäten der von mir dargestellten Cubebenpräparate einem befreundeten Militärarzte, um durch letztern Versuche damit anstellen zu lassen. Obschon ich das ätherische Cubebenöl nach den eigenen Erfahrungen als Medicament nicht empfehlen konnte, so wurden trotzdem auch damit Versuche angestellt.

Zwei frisch inficirte Individuen, die zu gleicher Zeit nach dem Lazareth gekommen waren, nahmen während 8 Tagen 4mal täglich 8 Tropfen äther. Cubebenöl ein. Schon am Ende des 1. Tages zeigten sich die bereits oben erwähnten Symptome, nur in bedeutend schwächerem Grade, wozu wohl der robuste Körperbau und die verminderte Dosis beitragen mochte. Gegen Ende der 8 Tage zeigten die Leute einen grossen Widerwillen gegen das Cubebenöl und erklärten gleichzeitig, dass dasselbe sie nur viel kränker gemacht habe, als sie vorher gewesen wären; beide hatten anfangs ein grosses Vertrauen dazu an den Tag gelegt.

In der That war auch von einer Besserung nicht das entfernteste zu verspüren, geschweige denn an eine Heilung zu denken, wogegen beide Patienten nach hierauf folgendem Gebrauch einer einfachen Injection schon nach wenigen Tagen als geheilt entlassen werden konnten.

Ein anderes Individuum, welches bereits 3 Tage eine Injection gebraucht hatte und sich in Folge dessen sein Zustand schon etwas gebessert hatte, nahm das wässrige Extract in Dosen von 1 Grm. 4mal täglich und zwar 8 Tage lang. Es zeigten sich keine auffallenden Erscheinungen, ebensowenig aber auch eine Besserung, im Gegentheil wollte es fast scheinen, als ob der Zustand des Patienten sich nach Verlauf jener 8 Tagen verschlimmert hätte. —

Zwei frisch inficirte Individuen erhielten innerhalb 2er Tage zunächst eine Dosis von 0,5 Grm. Cubebin zehnmal an den 3 folgenden Tagen wurde die Dosis auf 1 Grm. gesteigert und schliesslich dieselbe am 6. bis 8. Tage der Behandlung auf 2 Grm. vermehrt. Trotz der hohen Dosis zeigte sich weder im Allgemeinen eine Reaction auf den Organismus, noch irgend eine Wendung in der Krankheit. Es ist diese Indifferenz aus dem ganzen Verhalten des Cubebins leicht zu erklären.

Das saure und das indifferente Harz wurden in Pillenform gegeben (während man das äther. Oel, das Extract und das Cubebin in Substanz gereicht hatte). Jedes Harz wurde mit der 2fachen Menge kohlens. Kalis geschmolzen, dann mit medicin. Seife und Althäpulver zur Masse angestossen. Eine jede Pille enthielt 0,05 Grm. des betreffenden Harzes. Man begann mit dem indifferenten Harze. Zwei Individuen, von denen das eine schon etwas länger inficirt war als das andere, erhielten am 1. Tage 5mal 5 Pillen, am 2. 5mal 8, am 3. 5mal 10 Stück und so stieg die Dosis bis auf 5mal 20 Stück, also von 1,25 bis auf 5 Grm. pro Tag; letztere Dosis wurde dann noch 4 Tage beibehalten. Die beiden ersten gesteigerten Dosen zeigten keinen Einfluss weder auf den Organismus im Allgemeinen, noch speciell auf den Krankheitzustande. Erst am 3. Tage trat eine vermehrte Harnabsonderung ein und klagte einer der Patienten über ein eigenthümliches Brennen im Magen, Erscheinungen, die mit noch höher gesteigerter Dosis sich im verstärkten Maasse zeigten, namentl. sollen beide Patienten über einen brennenden Schmerz beim Harnlassen geklagt haben. Als sich nach 11tägigem ununterbrochenen Gebrauche des indifferenten Harzes auch nicht die geringste Besserung des Zustandes der Kranken zeigte, wurde dasselbe ausgesetzt und die ungeduldig gewordenen Leute auf gewöhnl. Weise durch externe Mittel behandelt, worauf der Eine nach 5, der Andere nach 7 Tagen als geheilt entlassen werden konnte.

Bei einem anderen Kranken war gleichzeitig das saure Cubebenharz angewendet worden in derselben steigenden Dosirung; jedoch auch hierbei zeigten sich keine besseren Erfolge. Die diuretische Wirkung äusserte sich wesentlich in derselben Weise, wie bei dem indifferenten Harze. Bei einem chronischen Patienten dagegen, bei dem das saure Harz ebenfalls angewendet wurde, traten auch diese Erscheinungen nur in sehr geringem Grade ein.

Es zeigen diese Versuche, dass wenn in den Cubeben überhaupt ein medicinisch wirksamer Bestandtheil enthalten ist, was allerdings, wie mir medicinische Autoritäten versicherten, ein längst überwundener Standpunkt sein soll, derselbe nur in jenen beiden Harzen, dem sauren und dem indifferenten zu suchen ist und zwar beschränkt sich deren Wirksamkeit auf eine rein diuretische, wogegen alle anderen heilsamen Eigenthümlichkeiten, welche man den Cubeben und ihren Bestandtheilen auch zuschreiben mag, vollständig zu fehlen scheinen. Die diuretischen Eigenschaften sind beiden Harzen gemeinsam und kommen nicht einem derselben in höherem Grade zu als dem anderen. Das Cubebin und das wässrige Extract sind völlig unwirksam.

Das äther. Cubebenöl, abgesehen von einer vielleicht in Minimaldosen etwas anregenden Kraft, entbehrt jeglicher medic. Wirksamkeit, und ist um so mehr zu verwerfen, als schon verhältnissmässig geringe Dosen desselben einen äusserst nachtheiligen Einfluss auf die Verdauungsorgane ausüben.

Es stimmen diese Beobachtungen mit denen von Bernatzik ziemlich überein, wenn man im Betreff der Harze berücksichtigt, dass das, was er als Cubebensäure ansieht, zum grössten Theile aus indifferentem Cubebenharze bestand.

Wollte man die möglicherweise wirksamen Bestandtheile der Cubeben in einer haltbaren, medicinisch leicht anwendbaren und concentrirten Form darstellen, so würde man am zweckmässigsten zunächst die Cubeben durch Destillation von dem lästigen äther. Oele befreien und dann aus dem wieder getrockneten Rückstande durch Extraction mit Wein-

geist ein harziges Extract bereiten, welches alle die Bestandtheile enthalten wird, die nach vorstehenden Versuchen einigermaassen Anspruch auf medicinische Wirksamkeit zu haben scheinen.

Aus den vorstehenden Resultaten, die von competenter ärztlicher Seite mit Cubebenpräparaten erzielt wurden, die von mir selbst in möglichster chemischer Reinheit dargestellt und zu diesem Zweck überliefert wurden, ergiebt sich, dass die Ansicht Bernatzik's über die spec. Wirkung der Cubebensäure eine irrthümliche ist. Was den chemischen Theil der Bernatzik'schen Angaben anbetrifft (Zahlen wie 8,1 Proc. wässriges Extract, während meine Analysen 20,234, 19,756, 23,235 und bei einer Wiederholung der Bestimmung mit frischen Cubeben 20,195 Proc. Extract ergaben), so reiht sich derselbe den Arbeiten an, die nur am grünen Tische, nicht aber mühsam im Laboratorium ausgeführt wurden. — Als vorläufige Notiz will ich schliesslich noch erwähnen, dass bei allmäliger Oxydation von äther. Cubebenöl mit Salpetersäure sich neben grossen Mengen indifferenten Harzes auch saures Cubebenharz bildet. (E. Schmidt). *H. L.*

Literaturnachweis.

Dr. R. Mahn, über einige Zersetzungsproducte des Phosphorwasserstoffs, Antimonwasserstoffs und Siliciumwasserstoffs; in der Jenaischen Zeitschrift f. Med. u. Naturwissenschaften, Bd. V. Heft 2. S. 158—166.*)

---

*) Als Separatabdruck von Hrn. Prof. Geuther erhalten, in dessen Laboratorium diese Untersuchungen ausgeführt wurden. *H. L.*

II. Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Geschichte, Industrie und chemische Zusammensetzung des amerikanischen Petroleum;

von Apotheker J. C. Blass jun. in Felsberg.

Nachdem das Petroleum, Steinöl, Mineralöl und wie es sonst noch genannt wird, das Licht des Volkes geworden ist, nachdem es alle Vorurtheile, welche anfänglich seiner Anwendung hemmend entgegentraten, abgeschüttelt, seine Gewinnung und Raffinirung sich zu einem der wichtigsten Industrie- und Handelszweige emporgeschwungen hat und seine Anwendung auf allen Theilen der Erde und in allen Kreisen der menschlichen Gesellschaft allgemein geworden ist, kann seine Geschichte, seine Industrie sowohl als auch eine Zusammenstellung seiner physikalischen u. chemischen Eigenschaften auch dem Pharmaceuten nicht uninteressant erscheinen und soll dieses der Zweck dieser Zeilen sein.

Das Petroleum war schon im grauen Alterthum bekannt und wurde als ein flüssiges Erdharz, welches in Gestalt eines ätherischen Oeles aus Felsenritzen hervorquoll und in einigen Gegenden auf Wasser schwimmend angetroffen wurde, betrachtet und finden wir als Fundorte die Gasquellen Italiens, des Caucasus, Südamerikas und Chinas angeführt. Einige dieser Quellen entzündeten sich von selbst, brannten Jahrhunderte hindurch und wurden von den Feueranbetern als die herrlichsten Manifestationen der Gottheit betrachtet. Die Chinesen machten schon (nach Humboldt) diese Gasquellen nutzbar, indem sie durch einfache Anwendung von Menschenkraft 1000 Fuss tiefe Bohrlöcher (chinesisches Seil-

bohren) machten u. so die sogenannten Feuerbrunnen (Hotsing), welche Wasser, Salzsoole und Brenngas enthielten, erreichten und zwar finden wir im Kosmos, Bd. II, p. 257 vorzugsweise die südwestlichen Provinzen Chinas, als: Yunnan, Kuang-si und Sza-tschuan an der Grenze Tibets bis zur nördlichen Provinz Schan-si angegeben. Dieses Brenngas brannte mit einer röthlichen Flamme bei einem starken bituminösen Geruche und wurde theils in tragbaren, theils in liegenden Bambusröhren an entfernte Orte zum Salzsieden, zum Erwärmen der Häuser oder zur Strassenbeleuchtung angewandt.

Die Naphtaquellen bei Girgenti in Sicilien bei Pietra mala und am Monte Zibio unfern Sassuolo im nördlichen Italien erwähnt schon Solinus und waren schon längst die bei Turbago in Südamerika im Südosten des Hafens von Carthagena de Indias und die bei Baku in der grossen Bergkette des Caucasus und die der caspischen Halbinsel Apscheron bekannt, welche Massuri Cothbeddi schon als ein Nefalaland d. h. als einen reichen brennenden Naphtabrunnen, beschreibt. In Birma an den Ufern des Irawaddy ist ein Berg, in welchem 500 Schachte schon vor Jahrhunderten zur Gewinnung des Petroleum dienten, das als Brennöl angewandt wurde.

Obgleich nun hier und da Oelquellen auftraten, so wurde ihnen doch keine besondere Wichtigkeit beigelegt. Dem immer mehr sich steigernden Bedürfniss nach Brennöl war es endlich vorbehalten, als auch in den vereinigten Staaten Nordamerikas beträchtliche Quellen auftauchten, den modernen Unternehmungsgeist zur Hebung dieses unterirdischen Schatzes anzuspornen. Bei Fredonia unfern des Eriesees im Staate New-York traten zuerst eine Anzahl von Brenngasquellen in einem Becken von devonischer Sandsteinschicht aus Erdspalten auf, ebenso bei Rushville, dann im Ohiothale, in Virginien und am Kentuckyriver, und dennoch erlangten alle diese Quellen erst lange nach ihrer Entdeckung eine Bedeutung und wurden in dem Maasse ausgebeutet, wie sie es schon früher verdient hätten. Die Hauptquellen finden wir später im nördlichen Theil Pennsylvaniens, da wo ein rauschender

Bergstrom, der Oil creek, sich nach dem Alleghanyriver Bahn bricht und eine halbe Meile unterhalb Titusville an der Grenze von Venango und Crawford County sich mit seinem östlichen Arm, dem Pine creek, vereinigt. Das ganze Flussdelta ist mit Schachten durchbohrt; von wem dieselben herrühren, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Einige sagen, sie wären während des Aufenthaltes der Franzosen im Jahre 1759 entstanden, indem in dessen Nähe die Forts „le boeuf et Venango“ liegen, andere nehmen hingegen an, dass sie lange vor dem Erscheinen der Weissen dagewesen und wahrscheinlich von den Indianern gegraben worden seien. Diese letzte Annahme wird dadurch bestärkt, dass man 5 Fuss unter der Stelle, wo ein Baum gestanden hat, dessen Alter nach seinen Jahresringen mindestens 240 Jahre sein konnte, die hölzerne Mündung eines alten Oelschachtes, im völlig guten Zustande gefunden hat. Dieses Land kam vom Congress als Pfand für gemachte Darlehen während der Revolution an die Holland compagny, welche es 1779 an Farmers, welche sich am Oil creek niederliessen, verkaufte.

Nach der Entdeckung der Salzquellen am Alleghany river, welche ein gewisser Samuel M. Kier angelegt hatte, traten nach kurzer Zeit zwei natürliche Petroleumquellen auf, welche derselbe, um die Salzquellen nicht unbrauchbar zu machen, durch einen Canal, ohne denselben irgend eine Würdigung zu geben, in den Fluss leitete. Den Bewohnern des Dorfes Tarentum am Alleghany wurde dieses sehr lästig, sie fingen das Petroleum in Tüchern, welche sie nachher ausrangen, auf und verwendeten es 1853 in den Sägemühlen am Oil creek zum Brennen. Da sich, trotz der Unvollkommenheiten der angewandten Lampen, die Nützlichkeit desselben bald herausstellte, so rief sie die erste Oelcompagnie, welche sich „Pennsylvania Rockoil Company“ nannte, ins Leben.

Die Ausbeute des auf diese Weise gewonnenen Petroleum, obgleich das Territorium bis unterhalb Titusville ausgedehnt und das gewonnene Petroleum durch den Professor Silliman von New-haven im Jahre 1854 einer Untersuchung

unterworfen wurde, war dennoch zu gering, um eine besondere Bedeutung zu erlangen. Colonel E. L. Drake, ein smarter Yankee von Connecticut, einer von den carpet bagger (Abenteurern), welche bei der Ausbeutung der unerschöpflichen Hilfsquellen Amerikas eine so grosse Rolle gespielt haben und noch spielen, war es, dessen Speculationsgeist ihn auf den Gedanken führte, dass eine viel grössere Menge Petroleum erhalten werden könnte, wenn man die Felsen, wo es nur in den Spalten hervortrete, anbohre. Er hatte mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen, indem ihm Geld und Maschinerie fehlten, um die Bohrversuche ausführen zu können. Er schreckte jedoch nicht zurück, construirte sich selbst Bohrmaschinen und erreichte am 29. Aug. 1859 glücklich sein Ziel, indem er bei einer Tiefe von 70 Fuss in den Felsen eine Oelader berührte, welche täglich 35—40 Fass Petroleum lieferte.

Dieses durch Bohren so massenhaft auftretende Petroleum setzte die ganzen Nordstaaten in Aufregung. Jeder, der nur konnte, besuchte die „Drake-well“ (Brunnen), kaufte sich benachbarte Ländereien, so dass innerhalb einiger Wochen, den Ufern des Oil creek entlang, Derricks (Bohrstellen) auf Derricks entstanden. Städte wurden wie durch Zauberwerk geschaffen, denn jeder unternehmende Geist liess seine Habe zurück und eilte an den Oil-creek, um hier Schätze zu sammeln, um hier Millionär zu werden. So entstanden Oleopolis, Pithole, Petroleum-center, Oil-city und andere. Alle waren mit Menschen überfüllt, blieben auch Bequemlichkeiten und Annehmlichkeiten des Lebens bei diesem Speculationsgeiste im Hintergrund, waren die meisten Häuser dieser Städte nur Bretterbuden und die Strassen kothige Moräste, so dass Fuhrwerke und Menschen sich nur mit Mühe durcharbeiten konnten, so entwickelte sich doch eine Thätigkeit, ein Eifer, wie nie gesehen. Das Oel wurde auf mühselige und kostspielige Weise per Axe bis zum Alleghany gebracht, von wo es dann weiter verschifft wurde. Der Bedarf des Petroleum steigerte sich immer mehr, so dass schon im Jahre 1862/63 die Eisenbahn, als Beförderungsmittel, bis an Ort und Stelle gelegt wurde.

Die grosse Tragweite, welche man der Eisenbahn zur Hebung des Petroleumgeschäftes beilegte, war gerade in den Jahren seiner Eröffnung mehr eine rückschreitende als vorwärtsschreitende Thatsache. Alle Geschäfte fingen in Folge des Krieges an zu stocken und mit ihnen das Oel-Geschäft aus vielerlei Gründen. Die Productivität der Brunnen nahm ab; es trat die, nach den Ueberspeculation, unvermeidliche Reaction ein, der Fall von Schwindelcompagnien liess nicht auf sich warten, und dabei wurden die Preise so herabgedrückt, dass nur wenige der besten Quellen einen Gewinn abwarfen, und dieses waren die Economite wells bei der Stadt Tidcout am Alleghany im Warren County Pennsylvania. Alle anderen Quellen in Virginien, Ohio und Pennsylvanien wurden verlassen und trat an die Stelle, wo noch vor kurzer Zeit eine so grosse Thätigkeit entwickelt wurde, wo der Klang der Bohrer das Thal durchdröhnte, plötzlich eine Stille ein. Die Nachfrage nach Petroleum nahm immer mehr ab und blieb die Anstrengung der Producenten und Händler, demselben wieder Eingang und Aufnahme zu schaffen, erfolglos, so dass das Fass Petroleum à 40 Gallonen an Ort und Stelle mit 10—50 Cents verkauft wurde und Tausende von Gallonen in den Fluss laufen gelassen wurden.

Nachdem der Krieg und die verschiedenen Reactionen vorüber waren, stellte sich auch bald wieder Nachfrage nach Petroleum ein. Die alten Brunnen wurden wieder aufgesucht, die Maschinen und Transportmittel verbessert und neue Brunnen gebohrt. Die alte Lebendigkeit kehrte wieder in den Venangodistrict ein, der Alleghany river und seine Zuflüsse wurden wieder belebt und es entstanden da, wo früher Sägemühlen waren, Oelraffinerien und Oelbrunnen.

Man unterwarf zuerst die Aufnahme und die Transportmittel des Petroleum, deren Anschaffung grosse Summen kosteten und deren Füllen, Transportiren und Ausfüllen viele Kräfte und Zeit verlangte, einer Verbesserung. Es wurden an den Hauptfundorten des Petroleum grosse, eiserne Behälter wie Gasometer aussehend, construirt, welche an

2000 Fass Petroleum fassen konnten nnd in diese wurde das Oel direct aus den Brunnen vermittelst Röhren geleitet.

In Folge dieser Einrichtung bildete sich eine besondere Gesellschaft, welche das ganze Röhrensystem unterhielt und mit Dampfmaschinen betrieb. Der Durchmesser der Röhren war 2 Zoll und wurden dieselben, in einer Rinne auf den Boden oder etwas unter die Erdoberfläche gelegt. Wenn auch einige mit starker Neigung angelegt wurden, so dass das Oel ohne Anwendung von Dampfkraft durch die Röhren in das Reservoir floss, so wurde dennoch auch hier im Interesse der Röhrengesellschaft mit Dampfpumpen gearbeitet, weil sie mehr als das doppelte Quantum Oel durch die Röhren trieben und die Pumpkosten in günstigem Verhältniss zu der gesteigerten Leistungsfähigkeit der Röhren standen. Unter einem Drucke von 500—600 Pfund per Quadratzoll Weite des Ausflussrohres wurde das Oel durch die Röhren gepresst und betrug die Steigung der Röhren bis zum höchsten Punkt 350 Fuss. Innerhalb 24 Stunden wurden 1200—1400 Fass durch die Mündung einer solchen Röhre getrieben. Die Ersparniss, welche hierdurch eintrat, obgleich ein Dollar per Fass der Röhrengesellschaft zufiel, war bedeutend, indem früher bei den langsamen Transportkosten $3^1/_2$ Dollars per Fass bezahlt wurden. Die Eisenbahnen vermehrten sich, durchzogen die Thäler des Alleghany, Venango und Oil creek und umschlossen so den ganzen Oeldistrict.

Die Art und Weise, wie nach Oel gebohrt wird, beschreibt Carl Winter (Amerikanische Bilder) folgendermaassen. Ist der Platz bestimmt, so wird an demselben ein Bohrgestell (Derrick) gebaut, welches aus 4 durch Querbalken verbundene starke Pfosten besteht, welche an der Basis eine Grundfläche von 12—16 Fuss einnehmen, meistens 40 Fuss hoch sind und sich nach oben nach und nach bis auf 2—3 Fuss nähern. Eine eiserne 6 zöllige Röhre wird jetzt in den Boden getrieben, bis auf einen Felsen gestossen wird, welches gewöhnlich bei einer Tiefe von 20—40 Fuss eintritt. Ist der Felsen erreicht und die eiserne Röhre aus der Erde geschafft, so wird der 1000 Pfund schwere Bohrer an das

Gerüste befestigt und in die Röhre herabgelassen. Das obere Ende der Bohrstange ist an einem Balancier befestigt, welcher durch eine Hebelvorrichtung von einer Dampfmaschine in Bewegung gesetzt wird. Von Zeit zu Zeit wird die Sandpumpe in das Bohrloch gelassen, deren Klappe, sobald die Pumpe den Boden erreicht hat, sich öffnet und die Bohrabfälle aufnimmt. Ist so das Bohrloch gereinigt, so wird mit dem Bohren so lange fortgefahren, bis auf eine Oelader gestossen wird. Mit einer 2—2, 5 zölligen Eisenröhre wird dann sofort das Bohrloch ausgefüttert und das Quell- und Grundwasser durch einen ledernen Sack, Saamensack (seed bag) genannt, abgehalten. Diese Säcke, welche mit Flachssamen gefüllt sind, werden nemlich um die Aussenseite der Röhre und innerhalb der Erdkammer derselben gelegt. Hat das Wasser den Flachssamen getränkt, so quillt derselbe auf und schliesst auf diese Weise alle Verbindungen mit dem Grund des Brunnens an der Aussenseite des Bohrloches und mit dem Innern der Röhre ab.

Je nachdem die angebohrte Oelader stark ist, wird der Druck der Oelgase allein hinreichen, das Oel ohne Pumpvorrichtungen in die Höhe zu treiben, bei gewöhnlichen Oeladern sind Pumpwerke erforderlich. Die Anlagen eines Bohrloches verursachen dem Unternehmer eine Ausgabe von 5—6000 Dollars, indem je nach der Localität 1 Fuss 2—3, 5 Dollars kostet. Man kann nie voraus bestimmen, wie tief gebohrt werden muss, um auf Petroleumadern zu kommen. Die reichhaltigsten Quellen, welche man bis jetzt gefunden hat, kamen unterhalb der 3. Sandsteinformation vor und vermuthet man, dass bei einer Tiefe von 1500 Fuss und darüber die eigentlichen Petroleumflüsse erst erreicht werden.

Die älteste Oelstadt ist die Oil-city an beiden Ufern des Oil-creek, wo dieser Fluss in den Alleghany mündet. Hier werden bei hohem Wasserstande die Schiffe mit Petroleum für Pittsburgh verladen, während zu allen Jahreszeiten nach allen Theilen Tausende von Fässern mit der Alleghany valley rail-road nach Pittsburgh und mit der Atlantic und Great-western rail-road nach New-York, Buffalo, Cleveland

etc. versandt werden. Die Oelbehälter von Oil-city umfassen 317,410 Fass à 40 Gallonen und die Reservoirs des ganzen Venangobezirkes 1,064,500 Fass gegen 500,000 am 1. Juli 1867, woraus die Zunahme des Geschäftes ersichtlich wird.

Oberhalb Oil-city liegt das Städtchen Petroleum-center, in dessen unmittelbarer Nähe die Besitzung des zehnfachen Millionärs Berninghoff liegt.

Wenn auch Oelquellen versiegten und von dem Wasser der aufgegebenen Brunnen andere wieder überschwemmt und durch das vielseitige Bohren die Ausbeute der einzelnen Petroleumbrunnen geringer wurde, so findet man dennoch, den ganzen Oil-creek entlang, Brunnen, welche 10 — 50 Fass per Tag liefern, so dass der Gesammtertrag des Oelbezirkes nicht ab-, sondern immer mehr zunimmt.

Nachdem die Thäler auf Petroleumanlagen erschöpft waren, stieg man trotz des Vorurtheils, dass Quellen nur im Thale sein könnten, zu den Hügeln und Anhöhen hinauf und fand hier wie unten im Flussthal starke Petroleumadern, wie die von Titusville und Pleasantville. Beide Orte sind in kurzer Zeit blühende Städte geworden und hat sich Titusville zum Centrum des ganzen Oelbezirkes und zu einer grossen Fabrikthätigkeit erhoben. Hier ist der Sammelplatz der Speculanten, hier werden Geschäfte im Ver- und Ankauf abgeschlossen und kommen hier die Oelquellenbesitzer zusammen, um sich zu erholen, um ein wenig die Civilisation zu geniessen. Das Grundeigenthum und die Lebensbedürfnisse finden wir hier in's Fabelhafte gestiegen und dennoch kann man nicht sagen, ob vielleicht nach Monaten schon, wie durch einen Zauberschlag, alle Einrichtungen der modernen Civilisation verschwinden und sie ebenso traurig und verödet wie Oleopolis, Pithole-city nach dem Ausbleiben des Petroleum liegen.

Die jährliche Production der vereinigten Staaten an Petroleum beträgt 3,500,000 Fass à 40 Gallonen, von der die Hälfte exportirt wird und ist das Petroleum seit 1860 einer der bedeutendsten Handelsartikel Amerikas nach dem Auslande geworden.

Folgende Tabelle macht die Zunahme des Petroleumhandels deutlicher: es wurden exportirt im Jahre

1861	27,812	Fass à 40 Gallonen.
1862	168,000	
1863	706,265	
1864	776,205	
1865	583,019	

Exportirt wurden vom 1. Juli bis 1. November, in den Jahren

1865	20,707,888	Gallonen.
1866	54,501,553	
1867	54,566,515	
1868	84,388,731	

Nimmt man den Engrospreis 5 Dollars per Fass an, wo 3 Dollars reiner Gewinn dem Producenten verbleiben, so können die Verschiffungen für Europa allein einen Werth von 30,000,000 Dollars erreichen.

Bremen und Antwerpen versorgen den Norden Europas mit Petroleum und sind die Hauptmärkte an der Nordsee, obwohl Stettin, Königsberg, Hamburg und Cronstadt auch Importplätze sind. London, Liverpool und Cork sind die Petroleumhäfen Grossbritanniens, Genova und Livorno Italiens, Triest Oesterreichs und Havre und Marseille Frankreichs.

In Neu-York sind in Yersey city am Hudson grosse Lagerplätze, welche an 30,000 Fass aufnehmen können, angelegt. Das mit der Erie Eisenbahn ankommende rohe Petroleum wird in grosse eiserne Behälter aus den Eisenbahnwagen gepumpt, dann in die Raffinerien gebracht, und erfolgt endlich die Verpackung in Fässer oder Blechtonnen, welche bis zum Versand hier aufgespeichert werden. Das Haus Oelrichs & Comp. in Neu-York hat den Export nach Deutschland und ist eins der bedeutendsten Häuser. Ausser Pittsburgh, welches an 70 Raffinerien hat, ist noch Neu-York mit seiner Umgebung, Philadelphia, Boston und Baltimore hervorzuheben.

Um den ganzen Umfang des Petroleumhandels wahrzunehmen, hat man in Neu-York eine besondere Petroleum-

börse errichtet, wo auf Speculation gekauft und verkauft wird. Die Geschäfte, die hier gemacht wurden, sind nicht mehr; der Atlantische Telegraph hat sie herabgedrückt und ein reelles Geschäft herbeigeführt, jedoch sind sie immer noch gross genug, um viel Geld gewinnen und verlieren zu können. (Fliegende Bilder aus Amerika von Carl Winter).

Das Petroleum (Steinöl) ist ein Gemenge vieler Kohlenwasserstoffe, welche je nach dem Fundorte in verschiedenen Verhältnissen vereinigt, vorkommen und die Namen des Oeles bestimmen. Wie die Steinkohlen bei trockner Destillation flüchtige, brennbare Gase, welche meistens aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen, erzeugen, deren Leuchtkraft fast mit der des Petroleum übereinstimmt, so kann man annehmen, dass das Steinöl beim Zersetzen organischer Materien im Inneren der Erde entstanden und durch den eignen Druck in den oberen kältere Schichten aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Je nachdem die Zusammensetzung der organischen Stoffe, je nachdem die Hitze auf dieselben einwirkte, entstanden verschiedene Kohlenwasserstoffe und könnte die Verschiedenheit des Petroleum in seiner Zusammensetzung nicht auffallen. Als Auflösungsmittel nahm es mehr oder weniger bituminöse und sonstige organische Stoffe auf und veränderte dadurch seine Farbe und seine vollkommene Flüchtigkeit. Die Bildung des Petroleum selbst kann in unbedeutender Tiefe und bei nicht sehr hoher Temperatur erfolgt sein, wenn anders, so müsste es auch einen Kohlenwasserstoff, das Naphtalin $= C^{20}H^{8}$ enthalten, welches das allgemeine Zusetzungsproduct organischer Stoffe bei starker Glühhitze und abgehaltener Luft ist, bei welcher Temperatur die Kohlenwasserstoffe des Petroleum wieder zerfallen. Nach Cahours sind es die silurischen, Ammoniten führenden oder devonischen Kalke, welche die Petroleum-Reservoirs enthalten. Die von Pennsylvania und Ohio öffnen sich in einem porösen Sandstein, der als Aequivalent des englischen Altrothsandstein betrachtet werden kann und den die unteren Schichten der kohlenführenden Formation bedecken, welche in Canada fehlt.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe des rohen Petroleum sieden schon wenig über 0°, und stellten Pelouze und Cahours eine Anzahl Verbindungen aus dem amerikanischen Steinöl dar, deren Dichtigkeit, Siedepunkt und Volumäquivalente verschieden und deren Existenz bisher nur vermuthet wurde. Diese Verbindungen, diese Kohlenwasserstoffe, sind:

1) Butylhydrür (Tetrylhydrür) = Butylwasserstoff $C^8\left.\begin{matrix}H^9\\H\end{matrix}\right\}$, dessen Siedepunkt 10° und dessen Dichtigkeit 0,6 bei 0° ist.

2) Amylhydrür (Pentylhydrür) oder Amylwasserstoff = $C^{10}\left.\begin{matrix}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}$, dessen Siedepunkt 17° und dessen Dichtigkeit 0,628 bei 17° ist.

3) Caproylhydrür (Hexylhydrür) = Caproylwasserstoff = $C^{12}\left.\begin{matrix}H^{13}\\H\end{matrix}\right\}$, welcher bei 68° siedet und eine Dichtigkeit von 0,669 bei 16° hat. Dieser Kohlenwasserstoff ist im amerikanischen Steinöl vor allen anderen in grösster Menge vorhanden. Er löst mit Leichtigkeit alle Fette und die aus ihrer Verseifung entstehenden freien Fettsäuren auf, brennt mit starkleuchtender Flamme und kann deshalb als Beleuchtungsmaterial und Fleckwasser Anwendung finden. Auf Harze wirkt er weniger lösend ein.

4) Oenanthylhydrür (Heptylhydrür) = Oenanthylwasserstoff = $C^{14}\left.\begin{matrix}H^{15}\\H\end{matrix}\right\}$ siedet bei 92 — 94° und hat eine Dichtigkeit von 0,699 bei 16°.

5) Caprylhydrür (Octylhydrür) = Caprylwasserstoff = $C^{16}\left.\begin{matrix}H^{17}\\H\end{matrix}\right\}$, dessen Siedepunkt 116—118° und dessen Dichtigkeit bei 15° = 0,726 ist.

6) Pelargylhydrür (Nonylhydrür) = Pelargylwasserstoff = $C^{18}\left.\begin{matrix}H^{19}\\H\end{matrix}\right\}$, welcher bei 136 — 138° siedet und eine Dichtigkeit von 0,741 bei 15° hat.

7) Rutylhydrür (Decylhydrür) = $C^{20}\left.\begin{matrix}H^{21}\\H\end{matrix}\right\}$ siedet bei 158—162° und hat eine Dichtigkeit von 0,757 bei 15°.

8) Undecylhydrür = $C^{22}\left.\begin{matrix}H^{23}\\H\end{matrix}\right\}$, welches bei 180—182° siedet und eine Dichtigkeit von 0,766 bei 16° hat.

9) Laurylhydrür = Duodecylhydrür = $C^{24}\left.\begin{matrix}H^{25}\\H\end{matrix}\right\}$, dessen Siedepunkt 198—200° und dessen Dichtigkeit bei 20° 0,778 ist.

10) Cocinylhydrür = Tridecylhydrür = $C^{26}\left.\begin{matrix}H^{27}\\H\end{matrix}\right\}$ siedet bei 216 und 218° und hat eine Dichtigkeit bei 20° von 0,796.

11) Myristylhydrür (Tetradecylhydrür) = $C^{28}\left.\begin{matrix}H^{29}\\H\end{matrix}\right\}$ mit einem Siedepunkt von 236—240° und einer Dichtigkeit von 0,809 bei 20°.

12) Benylhydrür (Pentadecylhydrür) = $C^{30}\left.\begin{matrix}H^{31}\\H\end{matrix}\right\}$, dessen Siedepunkt 255—260° und dessen Dichtigkeit 0,825 bei 19° ist.

13) Palmitylhydrür (Cetylhydür) = $C^{32}\left.\begin{matrix}H^{33}\\H\end{matrix}\right\}$, welches bei 280—300° siedet.

Diese 13 flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche in grosser Reinheit von Pelouze und Cahours aus dem amerikanischen Steinöl dargestellt wurden, bilden eine interessante Reihe der organischen Chemie, von deren Gliedern vorher nur wenige bekannt waren, und welche alle dem Sumpfgas homolog sind. Durch Chlor wird jeder dieser Kohlenwasserstoffe angegriffen, indem beim successiven Austreten des Wasserstoff's Chlorwasserstoffsäure und der salzsaure Aether des entsprechenden Alkohols sich bildet. Durch längeres Einleiten von Chlor entstehen unter Bildung von Salzsäure immer chlorreichere Producte z. B.

$$\text{Caproylchlorür} = C^{12}\left.\begin{matrix}H^{13}\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Caproylbichlorür} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{12}Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Caproyltrichlorür} = C^{12}H^{11}\left.\begin{matrix} Cl^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{u. s. w.}$$

In gleicher Weise verhalten sich die höheren Glieder dieser homologen Reihe, welche jedoch noch wenig untersucht sind, und kann man aus diesen Chlorwasserstoffäthern verschiedene homologe Alkohole der Aethylreihe darstellen. Umgekehrt werden die einmal erhaltenen Alkohole durch Chlorwasserstoffsäure in ihre verschiedenen Chlorwasserstoffäther übergeführt. Wirken diese Chlorwasserstoffäther in verschlossenen Röhren auf weingeistige Ammoniaklösungen ein, so erhält man die ganze Reihe der, den Methyl- und Aethylverbindungen homologen Ammoniake.

Die Derivate und Substitutionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe sind von Cahours und Pelouze ausführlich behandelt worden, und bieten alle ein hohes wissenschaftliches Interesse dar. (*Annal. de Chim. et de Phys.*).

Die Kohlenwasserstoffe, welche der Phenylreihe angehören, entsprechen in ihren Formeln ziemlich genau einigen gemischten homologen Radicalen wie:

Phenylamyl = $C^{22}H^{16}$
Phenylhexyl = $C^{24}H^{18}$ u. s. w.

Die weniger flüchtigen Theile des Petroleum sind allein zum Brennen in Lampen anwendbar; es werden die flüchtigen Kohlenwasserstoffe des rohen Steinöls durch einfache Rectification mit Wasser in den Raffinerien von den schwerern getrennt und kommen gegenwärtig folgende Producte, bei fractionirter Destillation des Steinöls erhalten, in dem Handel vor*)

1) Rhigolene wird der flüchtigste flüss. Bestandtheil des Petroleum genannt, dessen Siedepunkt = 30° C. ist und in Amerika vielfach als Anästheticum verwandt wird.

---

*) Man vergl. darüber Arch. d. Pharm. Bd. 139. (1869). S. 255.
H. L.

2) Petroleumäther, welcher neben den flüchtigsten auch einige minder flüchtige Kohlenwasserstoffe enthält und bei 90° siedet. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche den bläulichen Schimmer bei auffallendem Lichte entbehrt, wie Aether fliesst und ein spec. Gew. von 0,715 hat. Sein Geruch ist angenehm ätherisch; er ist an der Luft mit Temperaturerniedrigung bis 100° C. sehr flüchtig. Von conc. Schwefelsäure wird er schwachgelb, dann tief roth und endlich schwarz gefärbt, wobei er zu sieden anfängt. Mit conc. Salpetersäure vermischt tritt eine lebhafte Reaction ein, es bilden sich 2 Schichten, von denen die obere grün erscheint mit rothgelben oben aufschwimmenden Tropfen, welche, dem Geruch nach, an Bittermandelöl erinneren. Es muss sich also aus irgend einem Kohlenwasserstoff der Phenylreihe, durch Einwirkung der Salpetersäure Nitrobenzol $= C^{12}\left.\begin{matrix}H^5\\NO^4\end{matrix}\right\}$ gebildet haben, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Alle diese Mischungen müssen in einem, mit kalten Wasser umgebenen Gefässe vorgenommen werden, indem sonst leicht eine Explosion erfolgen kann.

Verdünnte Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure verhalten sich gegen Petroleumäther dem äusseren Anscheine nach indifferent; ein gleiches Verhalten zeigen alkalische Lösungen. Wird Chlor in Petroleumäther geleitet, so tritt eine Wärmezunahme ein unter Entwickelung eines Gases, welches mit grüner Flamme brennt. Stickoxydgas bringt eine grüne Färbung hervor, und brennt mit einer Flamme, deren äussere Ränder grün und deren innerer Kern purpurviolett ist. Lässt man Wasserstoff über Petroleumäther streichen, so brennt derselbe mit sehr leuchtender und rother Flamme. Jod und Brom lösen sich in Petroleumäther auf, letzteres unter Explosion, wonach eine Entfärbung eintritt und sich nach 24 Stunden Ruhe eine Substanz abscheidet unter Entwickelung eines Gases, welches mit schöner, grüner Flamme brennt. Fette und ätherische Oele, absoluter Alkohol, Schwefelkohlenstoff und gewöhnliches Petroleum lösen den Petroleumäther leicht auf, unlöslich ist er in Wasser und Methylalkohol. Aether

und Glycerin lösen sich in Petroleumäther trübe, und kann der Wassergehalt der beiden ersten die Ursache sein.

Schwefel und Phosphor sind darin etwas löslich, Talg, Stearinsäure, Palmöl und Walrath sind leicht löslich und Kautschuk wird anfangs weich, bläht sich auf und giebt endlich wie in Schwefelkohlenstoff eine klare Lösung. Colophonium, Mastix, Copal u. s. w. werden im geringeren Maasse wie in Terpenthinöl von Petroleumäther gelöst.

3) Petroleumbenzin ist ein Gemenge von denjenigen Kohlenwasserstoffen, welche zwischen 80—120° übergehen. Es kann ebenso wie Fleckwasser benutzt werden, indem es alle fetten Oele mit Leichtigkeit auflöst. Der Geruch ist unangenehm und wurde es zuerst von Hirtzel in Plagwitz in den Handel gebracht. E. C. Haën u. Co. in List bei Hannover bringen ein Petroleumbenzin in den Handel, dessen Geruch angenehmer und dessen Lösungsvermögen, bei leichter und vollkommener Flüchtigkeit, ersteres noch übertreffen soll.

4) Ligroin wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen genannt, welches die verschiedenen Sorten des im Handel vorkommenden Petroleumbenzins enthält und welches durch fractionirte Destillation erst in jene zerlegt wird.

5) Gasolene (Keroselene) werden die flüchtigsten Bestandtheile des Petroleumbenzins genannt. Zum Brennen ist es wegen seiner Flüchtigkeit noch unbrauchbar.

6) Das eigentliche Petroleum, als Beleuchtungsmaterial.

7) Das ganz schwere Oel, welches mit Vortheil als Maschinenschmiere, als Material zur Gasbeleuchtung, zur Heizung der Dampfmaschinen und Oefen benutzt wird.

Das eigentliche Petroleum, als Beleuchtungsmaterial, steht mit dem Braunkohlenphotogen und Solaröl in naher Beziehung. Braunkohlenphotogen beginnt bei 145° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt rasch bis 165°, wobei verhältnissmässig wenig überdestillirt; bestes raffinirtes Petroleum siedet bei 160°, sein Siedepunkt steigt rasch bis 200° und es destillirt erst zwischen 2—300° über; das Solaröl

siedet endlich bei 170° unter raschem Steigen des Siedepunktes auf 250° und destillirt erst bei 300° und darüber über.

Gut raffinirtes Petroleum darf keine leichten Kohlenwasserstoffe mehr enthalten, an der Luft beinahe gar nicht verdunsten, sich erst bei 50° C. entzünden und sein spec. Gewicht darf nicht unter 0,80 sein. Es muss vollkommen farblos sein und die charakteristische Eigenschaft besitzen, je nach der Bezugsquelle mehr oder weniger bei auffallendem Lichte in's Bläuliche zu schillern. Dieses Schillern sollte früher ein Körper hervorrufen, welcher im Petroleum aufgelöst sei, jedoch kann man diesen Dichroismus dem Aggregat von mehren Kohlenwasserstoffen, die alle ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen besitzen, zuschreiben. Der Geruch des Petroleum ist unangenehm, soll aber beim Digeriren mit etwas Chlorkalk angenehmer und ätherischer werden. (*Beil. zum Königsberg. Intelligenzbl. 1868.*).

In Wasser ist es vollkommen unlöslich, in rectif. Weingeist ebenso, in Glycerin löst es sich etwas und bildet damit eine trübe, milchige Flüssigkeit, welche Trübung dem Wassergehalt der beiden ersten zuzuschreiben ist, indem es in absolutem Alkohol, wasserfreiem Glycerin, Aether, in ätherischen und fetten Oelen löslicher ist. Benzin und Terpenthinöl lösen es auf. Als Auflösungsmittel steht es dem Petroleumäther nach.

Werden gleiche Volumen rauchende Salpetersäure und Petroleum gemischt, so tritt keine Temperaturerhöhung ein und scheiden sich sofort zwei Schichten wieder aus. Die obere Schicht, welche das Petroleum ist, färbt sich anfänglich gelb und geht nach und nach in's Rothe und zuletzt wieder in Gelbgrün über und reagirt sauer. Die untere Schicht färbt sich anfangs dunkelbraun und geht nach einigen Stunden in's Hellrothe über. Es wird dabei viel Untersalpetersäure frei.

Conc. Schwefelsäure und Petroleum scheiden sich ebenfalls, bald nach der Mischung wieder in 2 Schichten, welche fast unverändert erscheinen. Das Schillern des Petroleum tritt aber hierbei bedeutender hervor, die schwefelsäurehaltige Schicht färbt sich nach einiger Zeit dunkler,

ohne dass jedoch eine Verbrennung, resp. Verkohlung des Petroleum stattfindet.

Chlor wird von Petroleum unter Temperaturerhöhung reichlich aufgenommen und tritt schon nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung ein. Die Producte sind, je nachdem Chlor eingeleitet wird, mannigfaltig und bereits oben erörtert worden. Die Leuchtkraft eines mit Chlor behandelten Petroleum habe ich intensiver und stärker gefunden.

Die Verfälschungen, welche man mit dem Petroleum vornimmt, sind mannigfaltig; gewöhnlich werden die schweren, sonst nicht zur Beleuchtung verwendbaren Parafinöle durch Zusatz von Petroleumäther auf ein spec. Gew. von 0,80 gebracht. Ein so dargestelltes Oel ist höchst gefährlich, indem es sehr leicht zu entzünden ist und durch keine äussern Merkmale von dem gut raffinirten Petroleum unterschieden werden kann. Die Erscheinungen, welche jedoch beim Brennen eines solchen Oeles auftreten, sind folgende: Ist das schwere Oel, welches in dem Petroleumäther gelöst ist, (indem durch die Einwirkung der Wärme auf das Oel im Dochte ein Theil des schweren Oels im Dampfe des Aethers gelöst wird), verbrannt, so tritt eine Verkohlung des Dochtes und späterhin ein starkes Russen ein, weil aller Aether verbrannt ist und nur schwer brennbares Oel in dem Oelbehälter zurückbleibt. Später nahm man eine Mischung des schweren Oeles mit gutem Petroleum von 0,79 spec. Gew. vor, wodurch zwar der Verbrauch an schwerem Oele grösser wurde, aber die Uebelstände in demselben Maasse, wie oben angegeben, auftreten. Ein so verfälschtes Oel, welches ein spec. Gew. von 0,80 hatte, war zusammengesetzt in 100 Raumtheilen aus circa 25 Vol. Aether von 0,750 spec. Gew., 20 Vol. gutem Petroleum von 0,790 spec. Gew. und 50 Vol. schwerem Oele sogen. Schmieröl von 0,830 spec. Gew., und kann an seiner Flüchtigkeit und leichten Entzündlichkeit erkannt werden. Viele Unglücksfälle sind bereits bei Anwendung dieses Brennmaterials durch Explosion entstanden. (*Bl. f. Handel u. Gew. 1866. 16.*).

Eine Beimischung von Terpenthinöl wird entdeckt durch eine Jodkaliumlösung; es wird eine gelbe Färbung eintreten, indem Jod durch den Ozongehalt des Terpenthinöls frei gemacht wird und in Lösung geht.

Ausser dass das Petroleum in Lampen direct zur Beleuchtung benutzt wird, hat Hirzel einen Petroleumgasapparat construirt, mit welchem er aus Petroleum nicht allein das reinste Gas, sondern auch ein solches, welches die grösste Leuchtkraft besitzt, entwickelt. Dieses Petroleumgas hat die Vortheile, dass es nur aus Kohlenwasserstoffen besteht, welche sich bei der stärksten Winterkälte, sowie bei dem stärksten Drucke nicht verdichten, keine öligen und theerigen Theile in den Röhren abscheidet und frei ist von allen schwefelhaltigen und ammoniakalischen Verbindungen, welche den höchst unangenehmen Geruch des Steinkohlengases bedingen. Sein spec. Gew. ist 0,698, während das des Leuchtgases aus Steinkohlen 0,42, und seine Leuchtkraft ist $4\frac{1}{2}$ — 5 mal grösser als die des Steinkohlengases. (*Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1868.*).

Zum Aufbewahren von Kalium, Natrium und anderen Metallen, welche sich leicht an der Luft oxydiren, wird das Petroleum schon lange angewandt, und kommt es immer mehr als Mittel gegen die Krätze in Aufnahme.

Ueber Catha edulis;

von Dr. H. Christ in Basel.

Im botanischen Garten zu Basel blühte 1867 und 1868 die bei uns seltene und wenig gekannte Celastrinee Catha edulis Forskål (Celastrus edulis Vahl. Catha Forskålii Rich. Trigonotheca serrata Hochst.), wovon ein alter und starker Strauch im botanischen Garten zu Freiburg im Breisgau steht, welchem ich meine Exemplare verdankte.

Nach Hooker, Genera Plantarum, kommt die Pflanze, das Kath der Araber, wild von Abessinien bis Natal vor,

nach Oliver, Flora of tropical Africa, auch in den Nilländern. Gleich dem Caffee ist sie schon frühe als Culturpflanze ins südliche Arabien eingeführt worden und hat dort nicht geringe Bedeutung erlangt. Die erste Nachricht von diesem Baume kam uns durch Karsten Niebuhr und Forskål (Flora Aegyptiaco-Arabica. Havniae 1775. 4. p. 63.) zu. Beide geben an, dass die Blätter frisch als anregendes und leicht berauschendes Mittel und ohne Zubereitung gegessen werden. Eingehendere Nachrichten über Cultur und Gebrauch dieser Pflanze giebt Botta (Relation d'un voyage dans l'Yémen. Paris. Duprat. 1841. 8.). Nach ihm ist der Anbau des Kath in Yémen, und besonders auf dem Gebel Saber beträchtlicher und der Handel damit wie auch der Ertrag für die Grundbesitzer stärker als bei der Caffeecultur. Das Kath ist ein nothwendiges Genussmittel der Bevölkerung geworden, und der Werth des Tagesconsum für den Einzelnen steigt leicht auf 4 bis 5 Francs; reiche Häuptlinge, welche eine unbeschränkte Gastfreundschaft üben, geben zuweilen mehr als 100 Frcs. täglich für Kath aus. Angepflanzt wird es durch Stecklinge, welche 3 Jahre unberührt bleiben, ausser dass sorgfältig gedüngt und bewässert wird. Im 3. Jahre werden alle Blätter abgerissen, und bloss die Endknospen der Zweige gelassen, welche im folgenden Jahre sich zu jungen Aestchen entwickeln. Diese bilden den Consumtionsartikel, und zwar das Kath moubarreh, eine geringere Sorte. Erst ein Jahr darauf entwickelt sich auf den also beschnittenen Zweigen die gute Sorte: das Kath methani, das zart ist und ähnlich wie frische Haselnuss schmeckt. Der Geschmack der in Basel cultivirten Pflanze ist fade, krautartig, mit einer geringen adstringirenden Beimischung, und lässt (was auch Forskål von der arabischen Pflanze bemerkt) keineswegs auf besondere Kräfte schliessen.

Ganz frisch gegessen, wirkt das Kath stark, aber nur für kurze Zeit berauschend, was Botta, der Franzose, nicht aber Niebuhr, der Däne, an sich selbst erfahren hat. Sonst ist die Wirkung erregend, erfrischend; der Schlaf wird verscheucht, die Unterhaltung angeregt, so dass nach Botta kein Volk so

wenig schläft als die Yémeni, und trotzdem zeigen sich keine nachtheiligen Folgen. Wie die Peruaner der Coca, so bedienen sich die arabischen Boten des Kath, um sich zu Märschen von mehren Tagen ohne weitre Nahrung oder Erfrischung in Stand zu setzen. Auf den Genuss folgen Träume, deren Lebhaftigkeit der Wirklichkeit gleich kommt. Nach Forskål halten die Araber das Kath sogar für ein pestvertreibendes Mittel.

Was die Charaktere der Pflanze betrifft, so bildet sie, im Glashaus cultivirt, einen starken Strauch mit langen, wenig verästeten, tief herab immer grüne ledrige Blätter tragenden Zweigen, deren Epidermis dunkelroth und glatt ist. Die Blätter sind gegenständig, nach Forskål an ältern Stämmen abwechselnd, oval in einen kurzen Stiel verschmälert, gekerbt gezahnt, die Kerbzähne eingeschweift, mit einem sehr kleinen Mucro besetzt. Von dem hervortretenden Mittelnerv verlaufen zahlreiche Seitennerven nach dem Blattrand, und laufen, ohne diesen zu erreichen, längs des Randes in den nächst obern Nerven ein. Die Seitennerven sind vielfach verästelt, und treten nicht hervor. Die Blätter sind tief olivengrün, unten blasser, durchaus kahl, dick ledrig und glänzend. Die von Hooker erwähnten borstenförmigen Stipulae konnte ich nicht wahrnehmen.

Der Blüthenstand ist eine kurze, typische Cyma mit 5 bis 6facher Dichotomie (nicht subdichotoma, wie Endl. gen. Nr. 5678 angiebt), aus der Blattachsel entspringend. Zuweilen ist die Endblüthe (innerhalb der Gabeltheilung) verkümmert. Kurze lanzettliche Stützblätter bekleiden die Basis jeder Gabelung. Die Blüthen, sehr dünnen Stielen aufsitzend, gehören zu den kleinsten unter den Dicotylen. Sie zeichnen sich aus durch eine dicke fleischige hypogyne Scheibe (Discus DC.), deren Rande die peripherischen Blüthentheile eingefügt sind, und die einen Charakter der Familie der Celastrineen bildet. Die Basis des Discus ist von einem 5 lappigen Kelch umgeben, dessen Lappen breit oval, mit gefranztem Rande sind. Mit den Kelchblättern alterniren 5 länglich ovale, gelblich weisse am Rande etwas gefranzte Petalen, und mit

diesen (also den Kelchblättern opponirt) alterniren 5 Staubfäden, die aus lanzettlicher Basis pfriemlich zulaufen, und 2fächrige, äusserst kleine, zuerst gelbe, dann rothe Antheren tragen. Es folgt nun zwischen dem Ring der Stamina und dem Pistill ein grüner wulstiger, deutlich 5höckriger, breiter Ring, dessen Höcker mehr oder weniger nierenförmig eingeschweift, und mehr oder weniger den Petalen opponirt sind, so dass die Stamina unterhalb der Einkerbungen eingefügt erscheinen.

Forskål nennt diesen Wulstring Nectarium cyathiforme, inter stamina et germen, annulatum, viride, breve, a germine divergens, margine undulatum. Man kann zweifelhaft sein, ob diese 5 Höcker einen zweiten, innern Kreis verkümmerter Staubgefässe darstellen, oder ob sie nicht vielmehr zum Discus, zum apialen, das Pistill im Centrum tragenden Stammtheil gehören. Hooker sowohl (in den gen. plant. I, 361.) wie auch schon Endlicher (gen. plant. 1086) sprachen sich für letztere Ansicht aus. Beide nennen diesen Ring „margo disci;“ Hooker sagt: stam. 5 margini disci inserta. discus tenuis, margine undulato, was in sofern nicht ganz genau ist, als die stamina tief unterhalb dieses Scheibenrandes eingefügt sind (Fig. 10.), und als der Discus eher crassus als tenuis zu nennen ist. Sehr genau sagt Endl: stam. sub disci margine inserta, erwähnt jedoch des höckerigen Randes nicht. Eine noch sehr unentwickelte Blüthe (15. Februar; volle Blüthe erst Mitte Mai) zeigte in ihrem Längsschnitt noch keine Spur von diesem 5lappigen Scheibenring: die unentwickelten, noch ungestielten Antheren lagen vielmehr dem Pistill dicht und unmittelbar an.

Besonders lehrreich war eine Blüthe, in der sich 2 Stamina in Petalen verwandelt hatten, die ebenfalls ihre normale Stellung unter dem Scheibenring beibehielten.

Nun das Fruchtorgan. So weit ich es verfolgen konnte, erschien es als ein in die Mitte der Scheibe halb eingesenkter, halb darüber heraufragender eiförmiger Fruchtknoten, der von mehren sehr kurzen stumpfen Narben gekrönt und undeutlich 4seitig war. Endl. und Hooker beschreiben

den Fruchtknoten als 3fächrig mit 3 Narben, und mit 2 im innern Winkel eingefügten anatropen Eiern in jedem Fach. Ich sah durchweg mehr als 3, meist 4, 6, 7 und 8 Narben, von denen einige grösser und länger als die andern, und zuweilen 2- und 3lappig waren, ferner erwiesen sich die von mir quer durchschnittenen Fruchtknoten nicht 3- sondern 4fächrig. Auch ich fand 2 Eier in den Fächern, deren Stellung jedenfalls eine schiefe ist. Die Insertion und Stellung derselben genau zu ermitteln, fehlte es mir bis jetzt an Material und Zeit.

Gefruchtet hat der Strauch bei uns nicht; nach Forskål ist die Frucht eine länglich walzliche Kapsel, dreifächrig, mit je einem Samen in jedem Fache, so dass also ein Ei nicht zur Entwicklung gelangen würde.

Darauf beschränkt sich, was ich an dieser interessanten Pflanze bisher sehen und was ich über sie in Erfahrung bringen konnte. (Richard's Flor. abyss. und Ferret et Gallinier Voy. en Abyss., welche die Pflanze abbilden, sind mir nicht zur Hand). Es mag genügen, um die Aufmerksamkeit auf die Kathpflanze zu lenken, und besonders, um Aerzte und Chemiker zur näheren Prüfung einer Pflanze zu veranlassen, deren angenehm erregende Wirkungen so ganz unschädlich für die Gesundheit zu sein scheinen.

Nachschrift von Dr. Flückiger in Bern.

Obwohl schon von Prof. Attfield die Abwesenheit des Coffeïns in den Cathablättern dargethan worden ist (Pharm. Journal and Transactions. Vol. VI. 1865, p. 400.), so verwendete ich doch noch 225 Grm. frischer, mir von Dr. Christ überlassener Blätter zur Prüfung auf diese Basis. Ich zog dieselben mit siedendem Weingeist aus, destillirte denselben ab, trocknete den Rückstand mit Bleioxyd ein und erschöpfte ihn mit heissem Benzol.

Dasselbe nahm nur wenig auf und beim Verdunsten erhielt ich keine Krystalle, sondern einen geringen bräunlichen amorphen Rückstand, welcher auch an kochendes Wasser kein Coffeïn abgab. Ich muss daher Attfield's Angabe bestätigen. Auch nach einem Alkaloïde überhaupt suchte ich vergebens, doch war die hierzu verwendete Menge der Blätter offenbar zu gering, um Beweiskraft beanspruchen zu dürfen.

III. Geheimmittel.

Zwei Waschmittel, analys. von Prof. Dr. Reichardt.

1) Englisches Waschpulver. Unter diesem Namen kommen Päckchen, einige Loth schwer, in buntem Papier, mit längerer Gebrauchsanweisung in Handel vor, deren Preis 1 Sgr. bis 1$^1/_2$ Sgr. Ihr Inhalt ist ganz gewöhnliche Soda im zerkleinerten Zustande. Das ganze Pfund Soda ist sonst für circa 1 Sgr. anderwärts zu kaufen.

2) Königl. bayrisches privilegirtes Waschmehl. An Stelle der Seife und Lauge zu gebrauchen. Auf 1 Maas Wasser 1 Löffel Mehl, auf 16 Maas $^1/_4$ Pfund. 1 Pfund dieses Mehles kostet 5 Sgr. Dieses Waschmehl besteht zu gleichen Theilen aus gepulverter gewöhnlicher Seife und calcinirter Soda, kann also jederzeit leicht viel billiger hergestellt werden. (*Landwirthschaftl. Versuchsstation zu Jena; landwirthsch. Zeitung f. Thüringen*) *vom Hr. Verf. als Separatabdruck mitgetheilt.* *H. L.*

B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie, Mineralogie, Geologie und Agriculturchemie.

Ueber Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens.

W. Schütze hat durch eine Reihe von interessanten Versuchen gezeigt, dass die Bodenanalyse mit Erfolg angewendet werden kann, um aus der chemischen Zusammensetzung des Bodens einen richtigen Schluss auf die Ertragsfähigkeit desselben zu machen. Ein Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens kann sich natürlicherweise nur bei den Stoffen ergeben, die im Boden nicht im Ueberfluss, sondern nur in so geringer Menge vorkommen, dass die Pflanze nicht so viel von ihnen vorfindet, wie sie aufzunehmen vermag, sondern mehr oder weniger Mangel an ihnen leidet. So wird z. B. der Eisengehalt verschiedener Böden nie als Maasstab ihrer Fruchtbarkeit dienen können, weil fast jeder Boden so viel Eisen enthält, dass jede Pflanze leicht ihren Bedarf daran decken kann.

Phosphate hingegen finden sich im Boden meist nur in geringen Mengen vor, und daher wird oft schon Mangel an Phosphorsäure eintreten, während alle übrigen Nährstoffe noch in hinreichender Menge vorhanden sind. Doch wird stets derjenige Boden der fruchtbarste sein, welcher die grösste Menge Phosphorsäure enthält. Der Gehalt an Phosphorsäure wird dann als Maasstab seiner Ertragsfähigkeit dienen können.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Boden haben die Agriculturchemiker fast immer nur den kalt bereiteten salzsauren Auszug benutzt und fast sämmtliche Angaben über den Phosphorsäuregehalt des Bodens beziehen sich nur auf die in kalter Salzsäure lösliche Phosphorsäure.

Mohr empfiehlt den Boden mit Salpetersäure zu kochen, bis alle phosphorsauren Salze sicherlich gelöst sind. W. Schütze hat nun gefunden, dass die vollständige Lösung der Phosphate nur äusserst schwierig zu erzielen ist. Wird eine Bodenprobe Tage lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so sind trotzdem immer noch bestimmbare Mengen von Phosphorsäure in dem Rückstand enthalten. Eine vollständige Lösung der im Boden vorhandenen Phosphate ist äusserst schwierig. W. Schütze hat nun diese Lösung erzielt durch längeres Erhitzen des Bodens mit concentrirter Salpetersäure unter starkem Druck. Die 200 Grm. betragenden Bodenproben wurden 72 Stunden in Kolben von schwer schmelzbarem Glase auf 100° erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung der Säure auf den Boden öffnet man den erkalteten Ballon, giesst die Säure möglichst klar ab und wäscht mit kochendem Wasser durch Decantiren aus. Die auf ein kleines Volumen abgedampfte Flüssigkeit lässt sich leicht klar filtriren. Das klare Filtrat wird dann zur Trockne verdampft, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden; der bei circa 100° getrocknete Rückstand wird dann mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Filtrat mit Molybdänflüssigkeit gefällt. Der Molybdänniederschlag wird in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure durch Magnesiumsulfat unter Zusatz von Salmiak gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Auf diese Weise hat W. Schütze gezeigt, dass selbst ein sechs- bis achttägiges Kochen im offnen Kolben nicht alle vorhandene Phosphorsäure löst, während unter Druck ein 72 stündiges Erhitzen vollständig zur Lösung sämmtlicher Phosphorsäure genügt. (*Annalen der Chemie und Pharmacie. VI. Supplementband. 3. Heft*). *Sch.*

Neue Entdeckung von Phosphaten in Südcarolina.

Südcarolina und besonders die Stadt Charleston ist mit dem Funde solcher landwirthschaftlichen Schätze überrascht worden. Die betreffenden Lager waren schon seit einem halben Jahrhundert bekannt und chemisch untersucht worden. Die genannten Gegenden sind reich an Mergelschichten, die auch theilweise abgebaut und als Düngemittel verkauft wurden, ferner wusste man, dass manche Mergelarten 6 bis 15 Proc. phosphorsauren Kalk enthielten. Man hatte indessen

nur den Mergelboden selbst untersucht und die Steine und Knollen, die er einschloss und die den Ackerbau sehr erschwerten, unbeachtet gelassen.

Die Geologen beschäftigten sich überhaupt nur mit den von den Mergelgräbern entdeckten reichen Lagern von Fossilien, dem „Charlestoner Fischbecken," welches zahllose Thiere ihnen zuführte. Als jedoch kurz vor dem Ausbruche des Secessionskrieges Dr. Shepard ein Stück sogen. Felsguano's von der Insel Sombrero chemisch untersuchte, brachte ihn dies zuerst auf den Gedanken, dass Guano oder ähnliche Düngemittel fossil auftreten könnten und die bis dahin werthlos erachteten Knollen der Mergellager Südcarolinas einen Ersatz bieten möchten. Der Ausbruch des Bürgerkrieges zog ihn aber wieder von solchen Gedanken ab. Inzwischen hatte F. S. Holmes, Prof. d. Geologie in Charleston schon 1849 in dem American Journ. of Science and Art gezeigt, dass das Gebiet, auf welchem die Stadt Charleston steht, im geologischen Alter, sowie in seiner geognostischen Beschaffenheit wesentlich mit dem Untergrunde von London und Paris übereinstimme.

Voriges Jahr las er zufällig, dass in den Londoner Schichten Phosphate sich fänden, die bereits zu mineralischem Dünger verarbeitet würden, und dies brachte auch ihm wieder die Phosphate Charlestons in Erinnerung.

Vor ihm hatte schon Dr. Pratt, der während des Krieges Vorstand des Ausschusses für Salpetergewinnung gewesen war, den Gegenstand ergriffen. Bereits 1866 bemühte er sich, eine Gesellschaft zur Erzeugung mineralischer Düngemittel zu begründen, fand aber kein Gehör.

Ein Jahr später entdeckte er zwei deutsche Meilen von Charleston eine zu Tage gehende Schicht, die so reich an phosphorsaurem Kalk wie der Guano der tropischen Inseln sich erwies. Die Schichtenköpfe dieser Bildung trifft man an den Ufern des Ashley-, Cooper-, Stono-, Edisto-, Ashepoo- und Combahee-Flusses, doch ist sie am mächtigsten und reichsten beim Ashley-River entwickelt, von dem aus sie sich 10 deutsche Meilen weit ins Land zieht. Dort hat man sogar die Phosphatknollen, weil sie dem Pfluge im Wege waren, in Haufen zusammengetragen oder Risse im Boden mit ihnen ausgeschüttet. Bereits Ende August 1867 spähte Pratt umher, wo er sein Unternehmen am günstigsten anlegen könne, als ihm Dr. Ravenel neue Muster von Mergelknollen vorlegte, die 30—40 Proc. phosphorsauren Kalk enthielten.

War dies schon ein ungewöhnlicher Reichthum, so entdeckte Pratt selbst doch bald nachher am Ashley-Flusse Muster, die zwischen 55 bis 56, und andere, die sogar bis 67 Procent phosphorsauren Kalk enthielten. Wenn nun der Mergel schon 2 bis 3 Dollars die Tonne (zu 20 Ctn.) werth gewesen war, so kann man sich denken, welchen Reichthum jene Schichten einschliessen, denn jene Phosphatknollen haben fast genau dieselbe chemische Zusammensetzung wie Thierknochen nach Entfernung der organischen Bestandtheile, ja man braucht sie nur zu Pulver zu zerreiben, um einen Dünger zu erhalten, der calcinirten Knochen nicht nur gleichkommt, sondern sie noch durch das Vorkommen von 6 bis 7 Proc. organischer Thierbestandtheile, die etwa einem Procent Ammoniak entsprechen, übertrifft.

Nun schickte man sich an, diese Schätze zu heben, die für die Landwirthschaft der Vereinigten Staaten vom höchsten Werth sind, denn während in England jährlich schon 175 bis 180 Tausend Tonnen Phosphate verbraucht werden, kamen deren in den Vereinigten Staaten bisher nur 60,000 zur Verwerthung. Anfangs betrachtete man in Südcarolina die Entdeckung als einen Schwindel und wollte nicht an den Phosphor glauben. Bald aber schlug die Stimmung um und jeder Eigenthümer meinte jetzt, er sei über Nacht ein Crösus geworden; daher fabelhafte Preise für Ländereien gefordert wurden.

Auch diese Aufregung legte sich und ein jeder kennt jetzt nahezu, was er besitzt. Nicht weniger als 5 chemische Fabriken sind nach und nach entstanden, und während sich die einen damit begnügen, das rohe Fossil nach Philadelphia zur Verarbeitung zu senden, haben andere bereits begonnen, den Dünger marktfähig darzustellen, ja es ist schon als Hülfsindustrie eine Gesellschaft entstanden für Darstellung von Schwefelsäure, die übrigens auch Superphosphate im Grossen liefern wird. (*Das Ausland*, *1869*, *Nr. 4. S. 95—96.*). *H. L.*

Merkwürdige Schwefelantimonkegel in der Moldau.

In einem Schreiben an Bergrath Ritter von Hauer berichtet M. Gramski über drei merkwürdige Kegel, welche aus dünnen Schichten von mit Glimmerschiefern durchschossenem

Schwefelantimon bestehen. Dieselben befinden sich ungefähr eine Meile thalabwärts der Zusammenflussstelle der Flüsse Darna und Bistritz, welche vereinigt unter den Namen Bistritz das österreichische Territorium vom moldauischen trennen und beiläufig $^1/_4$ Meile vom Bistritzthale landeinwärts.

Der mittlere der drei Kegel ist der höhere. Nach Regengüssen nimmt man schon in einer Entfernung von mehren hundert Klaftern einen widerlichen Schwefel-Geruch (SO^2 oder HS?) wahr. Die Menge des über der Erdoberfläche befindlichen Schwefelantimons schätzt Herr Gramski auf mehre hunderttausend Centner. Dieses Schwefelantimon entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung weder genau der Verbindung des Dreifach-Schwefelantimons noch des Fünffach-Schwefelantimons; sein Schwefelgehalt ist grösser als im Grauspiessglanz (SbS^3) und geringer als im Goldschwefel (SbS^5), er steht in der Mitte zwischen beiden und scheint ein wechselndes Gemenge beider zu sein. Bemerkenswerth ist noch der Umstand, dass sich in nächster Nähe dieser Kegel kohlensäurehaltige Quellen befinden, deren tägliche Gasexhalation bei einer Quelle nach einer annähernden Bestimmung gegen 3650 Kubikfuss beträgt. (*Gäa, 1869, V. Jahrg. 7. H. S. 433.*). *H. L.*

Ueber die Löslichkeit des Schwefels in Königswasser.

Die Eigenschaft des Königswassers Schwefel aufzulösen ist seit undenklicher Zeit bekannt; aber kein Chemiker hat sich Rechenschaft über die Erscheinungen gegeben, welche diese Lösung begleiten. Bergmann und Berthollet haben zuerst gezeigt, dass Königswasser auf gewisse Metalle, wie Silber und Gold, eine ausschliesslich chlorürende Wirkung ausübe und Gay-Lussac hat die Auflösung dieser Metalle durch ihre Verwandtschaft zum Chlor erklärt, welches in seiner Wirkungssphäre den Grad von Sauerstoffentziehung bestimmt, zu welchem die Salpetersäure gebracht wird. Wenn man nun statt dieser sehr schwer oxydirbaren Körper den Schwefel in seinen Veränderungen durch Königswasser studirt, so bemerkt man, dass das fortdauernd in Freiheit gesetzte Chlor sich sogleich mit dem Schwefel verbindet und dass sich das Chlorür des Schwefels in dem Maasse, als es sich bildet, unter Einwirkung von Salpetersäure oder seiner Derivate zersetzt, indem Chlor sich regenerirt, Dämpfe von salpetriger Säure sich entwickeln und Schwefelsäure entsteht.

Ist diese von Lefort gegebene Theorie richtig, so muss die Zersetzung des Chlorürs des Schwefels um so schneller eintreten, je mehr das Königswasser Salpetersäure enthält, und folglich wird sich auch mehr Schwefelsäure in einer bestimmten Zeit bilden. In der That bemerkt man, dass bei der Einwirkung der verschiedensten Mischungen von conc. Salzsäure und Salpetersäure auf gepulverten Schwefel sich um so mehr des Chlorürs des Schwefels bildet und letzterer oxydirt wird, je mehr sich die Mischung beider Säuren von dem Verhältniss, in welchem dieselben in dem Königswasser enthalten sind, entfernt. Dieses Ergebniss erklärt, wesshalb bei Anwendung des gewöhnlichen Königswassers die Lösung des Schwefels viel Zeit und viel Säure erfordert. In der ersten Phase der Reaction bildet sich nemlich das Chlorür des Schwefels, welches nicht genug Salpetersäure zu seiner Zersetzung vorfindet und sich nun mit dem ungelösten Schwefel zu einer Masse vereinigt, die bisher für reinen Schwefel gehalten worden ist. Eine Mischung von 1 Th. Chlorwasserstoffsäure und 3 Th. Salpetersäure greift den Schwefel am besten an.

Bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich diese Mischung der Säuren mit Schwefel allmählig röthlich gelb, indem das Chlorür des Schwefels sich bildet und ein Theil des Chlors frei wird. Bald aber und besonders, wenn man erwärmt, entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und der Schwefel löst sich schnell.

Um die grösste Menge des Chlors und der salpetrigsauren Gase, welche sich entwickeln, in dem Gemenge zu erhalten, darf die Einwirkung nicht durch Wärme eingeleitet werden; erst dann, wenn fast die ganze Menge des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur in das Chlorür übergeführt worden ist, wird erwärmt. Man vermeidet so den Verbrauch einer grossen Menge des Säuregemisches. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln erfordert 1 Grm. sehr fein vertheilter Schwefel immer noch 30 Grm. des oben angegebenen Säuregemisches, während man von dem gewöhnlichen Königswasser die doppelte bis dreifache Menge gebrauchen würde. (*Journal de pharmac. et de chimie, Februarheft 1869.*). *Sch.*

II. Organische Chemie im Allgemeinen und Phytochemie.

Neue Methode der Brodbereitung.

Justus v. Liebig hat eine Methode der Brodbereitung angegeben, welche es gestattet, aus gewöhnlichem Mehl, ohne Kleie, ein schönes, schmackhaftes Brod zu bereiten, dessen Nährwerth grösser ist, als der eines Brodes, welches nach irgend einer anderen Methode aus demselben Mehle bereitet ist. Liebig hat schon früher darauf hingewiesen, dass von allen Nahrungsmitteln des Menschen das Getreidekorn bei seiner Verwandlung in Mehl, in Folge der Verminderung der Nährsalze des Korns, die stärkste Einbusse an seiner Nahrhaftigkeit erleidet und dass das weisseste und feinste Mehl unter allen Mehlsorten den kleinsten Nährwerth hat. Das beste Fleisch wird bekanntlich durch Auswaschen mit Wasser, welches die Nährsalze entzieht, ganz unfähig, zur Erhaltung des Lebens zu dienen; die Nährsalze des Korns sind aber identisch mit den Nährsalzen des Fleisches und der Nährwerth des Mehles wird in demselben Verhältniss kleiner, als es weniger Nährsalze als das Korn enthält. Die Nährsalze des Fleisches und des Korns sind Phosphate und bestehen aus Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali, Kalk, Magnesia und Eisen. Die chemische Analyse hat nun festgestellt, dass in tausend Gewichtstheilen Weizen- oder Roggenkorn sind: 21 Gewichtstheile Nährsalze und darin im Weizenkorn 8,94 und im Roggenkorn 5,65 Phosphorsäure. Dagegen sind in tausend Gewichtstheilen Weizenmehl der ersten Sorte nur 5,5 Gewichtstheile Nährsalze und hierin nur $2^1/_3$ Gewichtstheile Phosphorsäure. Das Weizenmehl erster Sorte enthält also in 1000 Gewichtstheilen $15^1/_2$ Gewichtstheile Nährsalze im Ganzen, und $6^2/_3$ Gewichtstheile weniger Phosphorsäure als das Korn. In der zweiten Sorte Weizenmehl sind in 1000 Gewichtstheilen $6^1/_2$ Gewichtstheile Nährsalze, und darin nur $2^1/_2$ Gewichtstheile Phosphorsäure; in der dritten Sorte nur $3^1/_{10}$ Gewichtstheile Phosphorsäure.

In 1000 Gewichtsth. Roggenmehl erster Sorte sind nur $13\frac{1}{3}$ Gewichtsth. Nährsalze, also $7\frac{2}{3}$ Gewichtsth. weniger als im Korn, und anstatt $5\frac{6}{10}$ Phosphorsäure nur $3\frac{1}{3}$ Gewichtstheile.

Das Korn zerfällt beim Mahlen in Mehl und Kleie, und da beide zusammen die Bestandtheile des Korns ausmachen, so ist es leicht einzusehen, dass die Nährsalze des Korns, welche im Mehle fehlen, in der Kleie enthalten sein müssen. Die chemische Analyse hat in der That gezeigt, dass die Weizenkleie in 1000 Th. 53—60, die Roggenkleie 51 Gewichtstheile Phosphate, die erstere also nahe dreimal, die andere über $2\frac{1}{2}$ mal mehr Phosphate als das Weizen- und Roggenkorn enthält. Die chemische Analyse hat ferner gezeigt, dass in 100 Gewichtstheilen der Nährsalze in beiden Kleiensorten enthalten sind:

	Weizenkleie:	Roggenkleie:
Phosphorsäure	24,3	21,03
Kali	30,12	23,03
Phosphorsäure { Kalk, Bittererde, Eisen }	34,93	50,96

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass nahe die ganze Hälfte der Nährsalze, die im Mehle fehlen, aus phosphorsaurem Kalk und Bittererde besteht, und dass es dieser Mangel an den Phosphaten der alkalischen Erden im Mehle sein muss, welcher sich in der Ernährung besonders fühlbar macht, weil diese für die Bildung, Vermehrung und Erhaltung des Knochengerüstes ganz unentbehrlich sind. Der ursprüngliche Nährwerth des Korns wird wieder hergestellt, wenn man dem Weizen- und Roggenmehl, anstatt der Kleie, die Nährsalze derselben wieder hinzufügt, und wenn man erwägt, dass der Nährwerth des Mehles um 12 bis 15 Proc. kleiner ist als der des Korns, so wird diese Wiederherstellung von grosser nationalökonomischer Bedeutung. Auf diese Betrachtung beruht die Darstellung des Backpulvers von Horsford in Cambridge in Nordamerika. Mit diesem Backpulver wird ein ausgezeichnetes Brod von vorzüglichem Geschmack erhalten.

Das Horsford'sche Backpulver besteht aus zwei Präparaten in Pulverform, einem Säurepulver und einem Alkalipulver, das eine enthält Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und Bittererde, das andere ist doppelt kohlensaures Natron; beide Pulver sind weiss, mehlartig und jedes für sich verpackt. Zum Gebrauch dient ein kleines Maassgefäss aus

Weissblech, in der Form von zwei am Boden zusammengefügten, stumpfen Kegeln von ungleicher Grösse.

Will man Brod bereiten, so wird für jedes Pfund Mehl das kleine Maass mit doppelt kohlensaurem Natron, und das grössere mit der Phosphorsäure gefüllt, und beide werden mit dem Mehle sehr sorgfältig gemischt, sodann das zur Teigbildung nöthige Wasser hinzugesetzt, der Teig geformt und die Laibe in den Ofen gebracht. War der Ofen vorher geheizt, so hat man in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden fertiges Brod.

Das Säurepulver bereitet Horsford aus sehr gut gewaschenen, reinen, bis zur vollständigen Weisse gebrannten Knochen, welche aus phosphorsaurem Kalk und Bittererde bestehen; sie werden fein gepulvert, mit einer genau bemessenen Menge Schwefelsäure digerirt, so dass 2 Drittel des vorhandenen Kalks neutralisirt und 2 Drittel der Phosphorsäure in Freiheit gesetzt werden; der gebildete Gyps wird durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt und diese bis zur Honigconsistenz eingedampft; nach dem Erkalten erstarrt sie zu einer weichen krystallinischen Masse, welche aus saurem phosphorsauren Kalk und Bittererde besteht. Vor dem Erstarren wird der honigdicken sauren Masse feingepulvertes reines Stärkemehl zugemischt, so dass ein fester, bröckeliger Teig entsteht, der in diesem Zustande in einem warmen Trockenraume vollständig von Wasser befreit werden kann. Man erhält schliesslich eine feste weisse Masse, die sich leicht in das feinste Pulver verwandeln lässt. Dieses Säurepulver wird nun auf das doppeltkohlensaure Natron gestellt. In der Regel gebraucht man auf 1 Gewichtstheil doppeltkohlensaures Natron $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile von dem Säurepulver. Statt des doppeltkohlensauren Natrons muss eigentlich der Theorie nach das entsprechende Kalisalz in Anwendung kommen. Liebig hat nun gefunden, dass sich das doppeltkohlensaure Kali, welches wegen seines viermal höheren Preises von Horsford durch das Natronsalz ersetzt wurde, durch Chlorkalium in allem Brod vertreten lässt, welches bei der Zubereitung einen Zusatz von Kochsalz empfängt, wie dies meistens der Fall ist. Denn eine kaltgesättigte Lösung von doppelt kohlensaurem Kali erstarrt, wenn Kochsalz zugesetzt wird, zu einem Brei von doppelt kohlensaurem Natron, während Chlorkalium in der Flüssigkeit bleibt. Die gleiche Zersetzung findet in dem kochsalzhaltigen Backpulver statt, welches mit doppeltkohlensaurem Kali bereitet ist. Mit einer Mischung von doppeltkohlensaurem Natron und Chlorkalium zu gleichen Aequivalenten erreicht man also

denselben Zweck. Liebig hat festgestellt, dass auf 100 Pfund Zollgewicht Mehl 1338 Grm. Säurepulver und 841 Grm. Alkalipulver genommen werden müssen; die 841 Grm. Alkalipulver enthalten 446 Grm. doppeltkohlensaures Natron und 395 Grm. Chlorkalium.

Was die Anwendung des Backpulvers zur Brodbereitung betrifft, so ist die einfachste Methode die, dass man das dem Gewichte des Mehls entsprechende abgewogene Backpulver mit einer Hand voll Mehl mischt, und mittelst eines feinen Siebes in das Mehl einsiebt, während beide beim Einsieben und nachher noch sehr sorgfältig gemischt werden. Man setzt der Mischung Wasser hinzu, um den Teig zu bilden, formt die Laibe und bringt sie in den Ofen. Das nach dieser Methode bereitete Brod ist von schönem Aussehen, aber schwerer als das gewöhnliche Bäckerbrod.

Das Horsford'sche Backpulver wird in den Vereinigten Staaten schon mit dem Mehl gemengt in grosser Menge gebraucht. Dieses Mehl heisst „Seff raising flour." Es wird von den Hausfrauen mit Wasser zum Teig geformt und die Laibe in den gewöhnlichen Küchenöfen gebacken. Mit dem Ausschluss des Gährungsprocesses fällt das Haupthinderniss hinweg, welches dem industriellen Betrieb des Bäckergewerbes entgegenstand, für eine Armee im Felde und für Brodbereitung auf Schiffen ist dieses neue Backverfahren gewiss von der grössten Wichtigkeit. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. II. Jahrgang. Nr. 1. 1869; Liebig's Annalen. Januarheft 1869.*). *Sch.*

Ueber den von Tannin im Biere erzeugten Niederschlag

hat C. Wiedemann Untersuchungen angestellt. (Siehe die Zeitschr. „der bayerische Bierbrauer," herausgeg. v. Prof. Lintner). Aus 9 Liter Sommerbier erhielt er 16,226 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz. Da das Bier ein spec. Gew. von 1,0181 hatte und 6,20 Proc. Extract lieferte, so resultirten aus 100 Gewichtsth. Bier 0,177 Proc. und aus 100 Gewichtsth. Extract 2,86 Proc. Tanninniederschlag. Durch Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk und titrirte SO^3 wurden gefunden: 7,65 Proc. Stickstoff in 100 Th. des trocknen Gerbsäureniederschlags. Will man diesen N gehalt

in Proteïnsubstanz umrechnen (Stickstoff der letztern = 15,5 Proc. angenommen), so findet man 49,37 Th. derselben in 100 Th. trockenem Tanninniederschlag.

Mit einem Materiale von einer anderen Fällung, zu welcher 1600 CC. Winterbier vor 1,0207 spec. Gew. und 6,61 Proc. Extract verwandt wurden, und wobei Wiedemann 3,463 Grm. trockenen Niederschlag = 0,212 Proc. des Bieres und 3,28 Proc. des Extractes erhielt, lieferte die Verbrennung in 100 Th. trockner Substanz 7,48 Proc. Stickstoff = 48,26 Proc. Proteïnkörper.

Mulder's Analyse des Niederschlags, welchen überschüssige Gerbsäure in Leimlösung bewirkt, lieferte 7,81 Proc. Stickstoff, also annähernd gleichen Gehalt mit dem Proteïntannat aus Bier. (Dieses letztere kann also kein Dextrin beigemengt enthalten).

Man kann im Mittel den Gesammtstickstoff-Gehalt im trocknen Bierextracte zu 1,5 Proc. N annehmen. Im ersten Beispiele erhielt Wiedemann aus 100 Bierextract 2,86 Gew. Th. Tanninniederschlag mit 7,65 Proc. N. Von den 1,5 Th. N, die in 100 Th. Bierextract vorkommen, gingen also nur 0,22 Th. N (etwa $^1/_7$) in den Tanninniederschlag über. (*N. Repertor. f. Pharm. Bd. 17. H. 6. S. 353.*).

H. L.

Wirkung des Lichts auf citronensaures Eisenoxyd-Chinin.

Das durch künstliche Wärme eingetrocknete Salz bildet nach Wood goldgrüne glänzende, in Wasser rasch und vollkommen lösliche Schuppen, in der Sonne hingegen abgedampft färbt es sich dunkler und wird opak, als wenn sich das Chinin ausgeschieden hätte. In Wasser wird es weiss und löst sich erst nach längerer Zeit. Eine gleiche Wirkung wie auf die Lösung des Salzes beim Abdampfen hat die Sonne auch auf das fertige Salz, es geht aber beim Aufbewahren im Dunkeln nach und nach wieder in seinen früheren Zustand über. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. May. 1869. Sec. Sér. Vol. X. Nr. XI. p. 644.*).

Wp.

III. Botanik und Pharmacognosie.

Ueber die Cultur des Safrans in Frankreich.

In Frankreich wird der Safran nur im Gâtinais und in der Vaucluse cultivirt. Der Boden muss von sehr guter Beschaffenheit, locker und feucht sein. Vom 1 — 15. Juli werden die Zwiebeln in die Erde gesetzt und zwar 0,02 — 0,16 M. von einander entfernt. Das Unkraut wird wiederholt beseitigt. Im October erscheinen die Blüthen, (besonders im 2. von den 3 Jahren, die sie in der Erde bleiben) werden mit der Hand gesammelt und in Körbe gelegt, ohne sie zu drücken und zu brechen.

Die Ernte dauert 15 — 25 Tage und giebt durchschnittlich für jede Zwiebel drei Blüthen, 7 — 8000 Blüthen gaben 500 Grm. frischen Safran und da dieser ungefähr $^4/_5$ seines Gewichtes beim Trocknen verliert, so geben 35,000 — 40,000 Blüthen 1 Pfund trocknen Safran. Sobald das Sammeln der Blüthen beendigt ist, zerpflückt man die Blüthen, d. h. man entfernt die Narben, ohne dieselben mit den Staubfäden zu mischen. Diese Arbeit wird wegen des starken Geruchs des Safrans im Freien vorgenommen und zwar von Frauen, Kindern und Greisen. Das Trocknen geschieht folgendermaassen: Der Safran wird auf einem Haarsieb ausgebreitet, welches über einem Kohlenbecken circa 0,2 M. hoch aufgehängt wird.

Nach einer Viertelstunde wendet man den Safran um und bringt ihn dann noch eine Viertelstunde über das Becken. Nach dem Trocknen kehrt man das Sieb auf einem Tisch um und lässt den Safran, ohne ihn der Feuchtigkeit auszusetzen, erkalten. Schliesslich bringt man den so hergerichteten Safran in einen getrockneten Beutel von Leinewand. (*Journal de pharmacie et de chimie. Octoberheft 1869.*).

Sch.

Ueber den vermutheten Einfluss der Erdrotation auf die Gestalt der Baumstämme.

Vor einigen Jahren hat Herr Prof. Musset in Toulouse der Pariser Akademie eine Abhandlung vorgelegt, in welcher er, gestützt auf Messungen an mehr als 400 Baumstämmen zu dem Resultate gelangte, dass der Querschnitt der Stämme eine Ellipse ist, deren grosse Axe merklich die Richtung Ost-West einhält. Nach Musset's Ansicht ist diese Erscheinung eine Wirkung des Erdumschwungs (vergl. Arch. d. Pharm. 1869. Bd. 138, S. 145.).

Bianchi hat neuerdings die von Musset entdeckte Thatsache des durchgängig elliptischen Querschnittes der Baumstämme und der Anschwellung in der Richtung Ost-West bestätigt, allein die Erklärung dieser Erscheinung, welche er der Akademie von Toulouse vortrug, ist eine wesentlich andere als diejenige Musset's. Nach Bianchi ist die Ursache jener Anomalie einzig in der Wärmewirkung der Sonnenstrahlen zu suchen, welche während der ersten Morgenstunden ungleichmässig auf den Lauf des Saftes in den Baumstämmen einwirken.

Wenn in der That die Sonnenstrahlen jeden Morgen zuerst die östlichen und nach und nach die südlich gelegenen Theile der Baumstämme treffen, so müssen sie bei ungleicher Erwärmung auch ungleichmässig auf die Circulation der Säfte wirken, die während der Nacht verlangsamt war. Die nährenden Säfte werden daher in grösserer Menge in dem östlichen Theile des Stammes in den ersten Morgenstunden circuliren und zwar so lange, bis sich in dem ganzen Stamme das Gleichgewicht der Temperatur vollständig hergestellt hat, was gemeiniglich erst später am Tage stattfindet. Dass aber durch bedeutende Anhäufung der nährenden Säfte in einem gewissen Theile eines Baumstammes gerade dieser Theil beträchtlicher anschwellen wird, ist klar und sonach scheint allerdings die so eben auseinandergesetzte Ursache der wahre Grund der elliptischen Form der Baumstämme zu sein. (*Gäa, 1869. V. Jahrg. VII. H. S. 431.*).

H. L.

IV. Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.

Die angeblichen mikroskopischen Entdeckungen einer Flora und Fauna in Melaphyr- und Porphyrgesteinen,

welche Bergrath Dr. Jenzsch gemacht haben will (vergl. auch Archiv d. Pharmacie 1869, Bd. 139, S. 133), beruhen nach Dr. J. G. Bornemann in Eisenach auf Täuschungen. Auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte im Septbr. 1868 in Dresden benutzte Herr Bornemann einige Stunden am Morgen des 25. Septbr., um sich von Herrn Jenzsch selbst die angeblichen Organismen im Melaphyr und Porphyr zeigen zu lassen. Das Resultat seiner Ocularinspection war, dass unter allen angeblichen Thieren und Pflanzenresten, welche Herr Jenzsch ihm zeigte, sich auch nicht das Geringste befand, was nicht auf natürliche Weise als eine anorganische Erscheinung und als auf rein physikalischem Wege entstandenes Gebilde hätte gedeutet werden müssen. Die angeblichen mehrzelligen Algen im Fettquarz im Melaphyr von Zwickau sind zellenförmige, durch Eisensilicat gebildete Zeichnungen auf Sprüngen und Kluftflächen des Minerals; sie zeigen ganz die Formen, welche eine gallertartige Substanz annimmt, welche zwischen 2 Platten eingeschlossen, allmählig eintrocknet.

Andere Formen erscheinen ganz unzweifelhaft als beginnende oder fortgesetzte Krystallisationserscheinunger innerhalb eines amorphen durchsichtigen Mittels, so die angeblichen Borstenzellen, welche prismatische Krystalle, oder faserig krystallinische Dinge sind. Aus anderen, vielleicht octaëdrischen Krystallanfängen schuf Herr Jenzsch Räderthiere und aus kleinen Kügelchen, deren Rippen an die Contractionserscheinungen einer erstarrenden Collodiumblase oder erhärtete Tröpfchen gallertartiger und harziger Substanzen erinnern und welche zum Theil Luftbläschen und dergl.

enthalten, wurde gar eine besondere Rüsselthier-Gattung welche die Güte hatte, für Herrn Jenzsch ihre Ernährung und Fortpflanzung so zu vollziehen, dass sie in flagranti versteinert werden und ihm das Material zu einer neuen Wissenschaft, der physiologischen Paläontologie, bieten konnte (*siehe auch briefl. Mittheilung von Jenzsch im N. Jahrb. f. Min. 1869, p. 220.*).

Ein Rhynchopristes Melaphyri Jenzsch hatte eben seinen Rüssel ausgestreckt und wollte fressen, als ihn sein melaphyrisches Schicksal ereilte und ein anderer junger Verwandter war eben im Begriff geboren zu werden, als er versteinerte! So weit, wie Herr Jenzsch hat es bisher noch Niemand in mikroskopischen Entdeckungen gebracht, denn Herr Jenzsch findet selbst fossilen Hunger und versteinerte Geburtsschmerzen. (*Sitz. Berichte d. naturwissensch. Gesellsch. Isis in Dresden, 1869. Nr. 7—9. S. 141—142.*).

H. L.

Ueber die Zersetzung unlöslicher Mineralsubstanzen durch die Reibung

hat Daubrée Versuche angestellt. In einem Cylinder von Eisen oder Steinzeug, der verschlossen und in rasche Umdrehung versetzt werden konnte, wurden die betreffenden Felsarten mit Wasser längere Zeit geschüttelt. 3 Kilogramme Feldspath nach einer Bewegung von 192 Stunden in einem Eisencylinder (welche Bewegung einer Strecke von 460 Kilometern gleichgesetzt werden konnte) lieferten 2720 Grm. Schlamm und die 5 Liter Wasser, in denen die Zerreibung stattgefunden hatte, enthielten nicht weniger als 12 Grm. Kali in Lösung. (*Journ. d. pharm. et d. chim. Nov. 1868. p. 330.*). Man vergleiche meine Angaben in dieser Beziehung im Archiv d. Pharm. 2. R. 91. Bd. (*Aug. 1857. S. 147.*).

H. L.

V. Medicin und Pharmacie; Toxikologie.

Darstellung des diuretischen Weins des Hôtel-Dieu zu Paris.

Trousseau ordinirt im Hôtel-Dieu einen diuretischen Wein von sehr sicherer Wirkung. Das Präparat nach einer frühern Vorschrift änderte mit der Zeit Geschmack und auch seine therapeutischen Eigenschaften; dies wurde durch das folgende Präparat vermieden:

Weisswein (mit 9 — 10% Weingeistgehalt)	4,000 Kil.
Weingeist von 90%	0,500 „
Trockne Digitalisblätter	0,060 „
Meerzwiebelschuppen	0,030 „
Wachholderbeeren	0,300 „
Trocknes essigsaures Kali	0,200 „

Digitalis, Wachholderbeeren und Meerzwiebel werden zerkleinert und mit dem Weissweine, dem der Weingeist zugesetzt ist, 15 Tage in einem verschlossenen Gefässe unter bisweiligem Umschütteln macerirt. Dann wird abgepresst und colirt, der Flüssigkeit das essigsaure Kali zugesetzt, bis zur Lösung geschüttelt und filtrirt. Bei der schwachen Dosis, 1 — 3 Esslöffel (20 — 60 Grm.) in der Suppe gegeben, hat der hohe Weingeistgehalt keine Bedeutung.

Es ist wesentlich, das der Weingeist dem Weine bei der Maceration zugemischt wird. Macerirt man allein mit Weingeist, so löst dieser eine beträchtliche Menge Oel und Harz der Wachholderbeeren, setzt man dann den Wein zu, so scheidet sich durch den Wassergehalt desselben eine grosse Quantität der öligharzigen Substanz aus und man erhält den Wein weder durch langes Stehenlassen noch durch öfteres Filtriren klar.

Trousseau hält eine Vermehrung des Gehalts an essigsaurem Kali von 90 Grm. auf 200 Grm. für nützlich. Die Zufügung des Salzes muss jedoch, wie angegeben, immer

nach der Maceration geschehen; es scheint dies von Einfluss auf die Haltbarkeit des Medicamentes zu sein.

Nach der obigen Vorschrift ist, abgesehen von den aus den Vegetabilien extrahirten Stoffen, in je 20 Grm. Flüssigkeit 1 Grm. Salz enthalten. (*Journ. de pharm. et de chim.*).
R.

Topicum zum Verbinden von Wunden von Foucher.

Seit einigen Jahren haben die Chirurgen ein deutliches Bestreben, die Verbände mit Cerat und trockner Charpie zu beseitigen, wechselweise werden Glycerin und Weingeist lobend empfohlen. Foucher schlägt vor, mit diesen beiden chlorsaures Kali zu verbinden. Er ordinirt:

Weingeist	400 Grm.
Glycerin	625 „
Chlorsaures Kali	40 „

Die Flüssigkeit ist transparent und klar, ohne unangenehmen Geruch, durchzieht leicht Leinwand und Charpie und beschmutzt nicht das Verbandzeug. Der Verband bleibt 24 Stunden liegen, darf nicht früher erneuert werden und trocknet nicht fest. Einfaches Waschen mit lauwarmem Wasser genügt, um die Wunde von der Mischung zu reinigen. Abgesehn von der Reinlichkeit bietet dieses Topicum noch bedeutendere Vortheile. Es erregt nur sehr mässiges Brennen, während reiner Weingeist oft unerträgliche Schmerzen bewirkt. Reines Glycerin hat keine giftige Wirkung. Endlich hält Foucher das chlorsaure Kali für wirksam bei Wunden mit weichen Wucherungen und bei solchen, deren Oberfläche Neigung hat zu grauen Exsudaten, zu der Wunden-Diphtheritis.

Die mit dieser Flüssigkeit behandelten Wunden sind gewöhnlich von gutem Aussehn, roth und mit guter Granulation, auf welche die wohl durchtränkten Verbände sich leicht auflegen. (*Journ. de méd. et de chir. pratiq. — Journ. de pharm. et de chim.*). *R.*

Eine Beihilfe zu Vesicatorien.

Cantharidenpulver	125 Grm.
Glycerin	125 „

im Wasserbade eine Stunde erhitzt, erkalten gelassen und zugefügt:

Weingeist von 85°	100 Grm.
Essigäther	25 „

Das Gemenge bleibt 8 Tage im Contact, wird dann durch Leinwand gepresst und durch ein bedecktes Filter filtrirt. Mittelst eines Pinsels wird diese Mischung kurz vor der Anwendung auf Cantharuden-Sparadraps in dünner Schicht ausgebreitet, Weingeist und Aether verdunsten und das zurückbleibende Glycerin erhält das Pflaster geschmeidig. Bei frischem Pflaster ist diese Mischung nicht nöthig, um so mehr aber bei älterem, das mit der Zeit austrocknet, brüchig wird, nicht an der Haut haftet und langsam wirkt. (*Journ. de pharm. et de chim.*). *R.*

Darstellung der Arzneien mit Moschus.

Lailler empfiehlt zur Darstellung der Arzneien mit Moschus heisses Wasser; in kaltem ist er unlöslich, gegen heisses verhält er sich ganz anders. Um die Arznei, deren Basis der Moschus ist, zu bereiten, zerreibt man den Moschus mit einigen Tropfen heissen Wassers, fügt mehr hinzu und endlich das vorgeschriebene Vehikel, das entweder gummös ist oder nicht. Beim Erkalten verliert der Moschus zwar einen Theil seiner Löslichkeit, schlägt sich jedoch als sehr feines Pulver nieder, das sich beim Schütteln leicht mit der Flüssigkeit mischt und beim Einnehmen nicht im Munde des Patienten zurückbleibt, wie es der Fall bei Arzneien ist, die mit kaltem Wasser bereitet sind. Die Eigenschaften des Moschus werden bei dieser Darstellung nicht alterirt; ein Gummivehikel, wie es zur Suspension gewöhnlich ordinirt wird, ist nicht nöthig. (*Journ. de pharm. et de chim.*). *R.*

Price's Glycerine Soap und solidified Glycerine.

Die Bedeutung solcher Präparate für die Therapie der Hautkrankheiten ist eine anerkannte; die im Handel vorkom-

menden, sogenannten Glycerin-Seifen und andern zum Theil kosmetischen Präparate enthalten jedoch entweder gar kein, oder wenig Glycerin. Diese Unzuverlässigkeit theilt Price's Glycerine Soap nicht; sie enthält constant $^1/_2$ ihres Gewichts Glycerin und ergab die Analse:

Wasser	21,5
Fettsäure	29,5
Soda	3,7
Glycerin	45,3
	100,0.

(*The Lancet 1868. Vol. I. Nr. 3. 18. January. p. 132.*). K.

E. Swain, Fall von tödtlich verlaufener Vergiftung durch unreine Carbolsäure.

Eine dem Trunk ergebene und in Folge eines Schlaganfalles linksseitig gelähmte Frauensperson nahm aus Versehen (anstatt Sennainfuses) ungefähr 45 Grm. unreine, zu Desinfectionszwecken dienende Carbolsäure-Lösung. Sofort wurden ihre Lippen und Zunge weiss, und heftig brennender Schmerz in Speiseröhre und Magen war die Folge. Alsbald fing Pat. an zu taumeln, wurde bewusstlos, athmete röchelnd und starb angewandter Mittel ohnerachtet, 1 Stunde nach Ingestion des Giftes. Die Obduction ergab die bekannten Entzündungsbefunde im Darmcanal.

Besonders Leber, Milz und Nieren rochen stark nach Carbolsäure und möchte Verf. diese Eigenschaft zum forensischen Nachweis (? — es dürften sich doch wohl einfache chemische Reactionen hierfür ermitteln lassen — Ref.) benutzen. Die mit Carbolsäure imprägnirten Leichentheile unterlagen der cadaverösen Fäulniss auffallend spät. (*The Lancet; March. 20. 1869.*). K.

Englische Opiumesser.

Nach der Indian medical Gazette sind nicht die Orientalen, sondern englische Arbeiter in den Fabrikdistricten von Glasgow, Manchester, Stockport und Birmingham die leiden-

schaftlichsten Opiophagen. Bei der Hungers- und Arbeitsnoth in Lancashire während des letzten Krieges in Amerika sah Ref. die Arbeiter mehr am Mangel des gewohnten Genuss- und Reizmittels (Opium), als durch den Hunger leiden und schliesst daraus, dass der Opiumgenuss doch nicht so schlimme Folgen und Verfall der Constitution involvirt, als man gewöhnlich annimmt. — (?) Wenn auch aus de Quincey's Angaben wenig exacte Schlüsse zu ziehen sind, so steht es doch fest, dass viele starke Opiumesser, wie andere Sterbliche unter uns wandeln, und ihren Geschäften ordentlich vorstehen. Auch der Consum dieser Drogue in England in colossalen Mengen ist eine Bestätigung (?); möchten die Aerzte ihre Erfahrungen über ihre Wirkung (als Genussmittel?) auf Menschen und Thiere mittheilen. (*Med. Times and Gazette. 15. February. 1868. p. 182.*).

K.

Das Pfeilgift der westafrikanischen Neger.

Dr. Hermann Beigel (London) entnahm das zu untersuchende Gift 40 Centim. langen und $^1/_4$ Centim. Durchmesser zeigenden Pfeilen aus Schilf, welche ihm von Herrn R. B. N. Waker vom Gaboon an der Westküste Afrika's zugeschickt worden waren und von den Isyiro-Stämmen herrührten. Die Neger jener Gegenden bedienen sich derselben nur zur Jagd auf kleine Thiere. Das losgelöste Gift ist hellbräunlich, geruchlos, bitter und dem Curare nicht ähnlich. Wie letzteres ist es jedoch in Wasser und Weingeist so schwerlöslich, dass in Berührung mit diesen Menstruen ein schlammartiger Bodensatz entsteht. Wie das Mikroskop, (indem etwas mit Schwefelsäure befeuchtetes Gift durch Reiben mit dem Deckgläschen auf dem Objectträger ausgebreitet wird) nachweist, ist das Gift als ein Conglomerat zerstampfter Stengel und Pflanzenblätter, deren Zellen neben ausgetretenem Inhalte das Gesichtsfeld ausfüllen, anzusehen. Ueber die Abstammung des Giftes, oder die chemischen Bestandtheile desselben hat Verf. nichts ermittelt. Ein feiner Schnitt durch das Gewebe des Pfeiles selbst geführt, zeigte mikroskopisch eine von der des Giftes durchaus abweichende Structur.

Gleichfalls mit Schwefelsäure behandeltes und mikroskopisch untersuchtes Curare zeigt einen nicht minder grossen Reichthum an darin enthaltenen

Pflanzentrümmern. Dieselben sind jedoch anderer Art und gleichen die zahlreichen, hierbei zu Gesicht kommenden Zellen mehr braunen, dünnwandigen Kapseln, welche in eine den grössten Theil des Sehfeldes ausfüllende amorphe Masse eingelagert sind. Das Pfeilgift der Westafrikaner wirkt hypodermatisch injicirt, wie vom Magen aus; in letzterem Falle langsamer; lähmt die Nervencentralorgane und führt durch Herzlähmung zum Tode; es wird langsamer, als Curare resorbirt. (*Berliner klin. Wochenschrift 1868. Nr. 33.*). *K.*

Vaccination und Revaccination. — Lymphe von Menschen und Kühen.

Danet kommt in seiner Arbeit über diesen Gegenstand zu folgenden Ergebnissen:

1) Die Varioliden und die Blattern sind zwei verschiedene Krankheiten.

2) Die Impfung prädisponirt keine andere Krankheit.

3) Es besteht keine Analogie und keine Beziehung zwischen typhoidem Fieber und der Variola.

4) Der Impfstoff und auch die Variola verlieren nach einiger Zeit ihre Wirkung gegen das Blatterngift.

5) Der Impfstoff schützt gegen die Pocken.

6) Der Impfstoff muss bei jeder Art der Aufbewahrung erneuert werden.

7) Sehr junge und sehr alte Menschen sind am meisten zur Variola prädisponirt.

8) Die Revaccination ist eine absolute Nothwendigkeit.

9) Selbst die Pockenkranken müssen revaccinirt werden.

10) Indem der Impfstoff durch den Organismus geht, überträgt er auf diesen seine Eigenthümlichkeiten, es kann daher unter Umständen gefährlich sein, von Arm zu Arm zu impfen.

11) Die Kuhlymphe ist der Syphilis unzugänglich.

12) Die Revaccination von der Kuh auf den Menschen ist das einzige erfolgreiche und sichere Mittel.

13) Fieberzustand ist hauptsächlich Ursache des Misslingens.

14) Die Injection der Lymphe in eine grössere Anzahl Stiche bietet die meisten Chancen für Erfolg.

15) Die aufbewahrte Lymphe muss durch Uebertragung auf die Kuh aufgefrischt werden.

16) Man muss sich der Lymphe vom 4. bis Ende des 6. Tages nach der Operation bedienen, niemals einer spätern. (*Journ. de pharm. et de chim.*). *R.*

C. Literatur und Kritik.

Dr. O. Berg, weiland Professor an der Univers. zu Berlin, Pharmaceutische Waarenkunde, 4. Auflage. Neu bearbeitet von Dr. August Garcke, Custos des Königl. Herbariums zu Berlin. Berl. 1869. 8. 742 Seiten.

Nicht ohne wehmüthige Empfindungen ergreife ich die Feder zur Anzeige des ausgezeichneten Werkes eines der ersten Pharmacognosten der Welt, den uns leider der Tod schon entrissen hat. Es ist eine eigenthümliche Thatsache, dass in unserem aufgeklärten Zeitalter noch so manche tüchtige Kraft zu Grunde geht, weil der Kampf um die Existenz, um es grade heraus zu sagen, um das tägliche Brod, zu aufreibend eingreift.

Freilich lässt sich nicht direct nachweisen, dass Otto Berg Hungers gestorben ist, indessen hätte er ohne Zweifel eine längere Wirkungszeit gehabt, wenn er nicht nothgedrungen durch mühsame Arbeit um's tägliche Brod seine Mussezeit zu einer Zeit der grössesten Anstrengung hätte machen müssen. Es ist ein grosser Makel der deutschen Wissenschaft, dass man grade den Gelehrten das tägliche Brod nicht gönnt, dass man sie zwingt, für dasselbe ihre besten Kräfte zu opfern. Mehr noch als der Künstler sollte der Gelehrte frei sein von der Sorge um's tägliche Brod; er ist es aber nirgends weniger als im lieben Deutschland. Ist nun einer gar bei einer tonangebenden Gelehrtenclique in Misscredit gerathen, dann wird sogar das sauer erworbene Brod noch möglichst verkümmert und verkleinert.

Das oben genannte Werk ist rühmlich bekannt. Garcke's Name auf der vierten Auflage kann dem Buch nur zu weiterer Empfehlung dienen. Gern hätten wir eine etwas eingehendere Umarbeitung mancher Theile des Buches gesehen, daran ist aber wohl weniger der Herr Bearbeiter als die starke Nachfrage nach dem Buche schuld, welche es dem Verleger zur Pflicht machte, eine allzu kurze Frist für die Bearbeitung zu gewähren.

So z. B. sind die Beschreibungen der Umbelliferen-Wurzeln bei Berg ganz ungenügend, und doch sind sie wörtlich aus der dritten Auflage abgedruckt. Nach der Beschreibung der Petersilienwurzel (p. 64) würde, wer sie nicht kennte, dieselbe schwerlich herausfinden. Nicht minder unbestimmt ist die Beschreibung von radix pimpinellae, rad. levistici, rad. angelicae, rad. imperatoriae etc. Die Angabe der Dimensionen nach Zollen und Linien müsste in einem wissenschaftlichen Handbuch nachgerade durch das Decimalmaass ersetzt werden, um so mehr, als dasselbe nun auch im gemeinen Leben das übliche wird.

Berg hatte manche Wunderlichkeiten in der Bezeichnung. Ausdrücke wie: „Spiroïden,“ „Markröhre“ und viele andere sind durch solche zu ersetzen, welche mehr dem jetzigen Stande der Botanik entsprechen.

Die Morphologie der Rinde ist bei Berg ganz unklar aufgefasst. Statt der so klaren Unterscheidung der primären Rinde oder Rinde des ersten Jahres von der secundären oder Rinde späterer Jahre (Bastschicht) und Eintheilung der primären Rinde in Aussenrinde und Innenrinde redet Berg von Aussenrinde, Mittelrinde und Innenrinde und braucht diese Ausdrücke in sehr verschiedenem Sinne. Dadurch werden Anfänger regelmässig verwirrt. Leider ist auch dieser Fehler in der neuen Auflage durchweg stehen geblieben, wie überhaupt die sämmtlichen Abschnitte des Werkes bis zu den Blättern und Kräutern, besonders die Wurzeln Hölzer, Stämme und Rinden nur äusserst geringe Umarbeitung erfahren haben.

Phrasen wie die folgende: „Das Holz besteht aus sehr genäherten Gefässbündeln, welche zu einem Ringe verwachsen sind" (p. 61) müssen den Anfänger nur irre leiten. Was verwachsen ist, muss vorher frei gewesen sein, davon ist aber hier nichts zu sehen; vielmehr wird bekanntlich der Holzcylinder („Ring" ist ein sehr ungeschickter Ausdruck) vom Bildungsgewebe im sog. Cambialcylinder gleich fertig angelegt. Die Angelikawurzel wird irrthümlich unter den Rhizomen aufgeführt; es ist ein blosser Caudex. Wie kann eine in der Wildniss zweijährige Pflanze überhaupt ein Rhizom besitzen? Berg hat aber durchweg Rhizom (Wurzelstock oder unterirdischer Stamm) und Caudex (Mittelstock oder Wurzelhals, d. h. ausdauernde Pfahlwurzel) nicht scharf unterschieden. Sein Ausdruck „Knollstock" ist ganz unklar und daher verwerflich. Radix artemisiae hätte ebenfalls unter den Wurzeln aufgeführt werden müssen. Eine in den Berg'schen Werken sehr unangenehm auffallende Eigenthümlichkeit in der Orthographie, die vielleicht übrigens nicht grade unrichtig war, nämlich die Endung „iert" in Adjectiven wie: „cultivirt, marmorirt u. a." hat Garcke durch die gewöhnliche Schreibweise ersetzt.

Von ganzem Herzen wünschen wir den Manen Otto Berg's, dass ein so talentvoller Botaniker wie Herr Dr. Garcke Zeit gewinnen möge, eine wirkliche zeitgemässe Umarbeitung vorzunehmen. *H.*

Prof. Dr. Henkel, Die Naturproducte und Industrieerzeugnisse im Welthandel. 1. Bd. Die Producte der drei Naturreiche als Handelsartikel. Erlangen 1868. 8. 454 S.

Wir sind der Ansicht, dass die Pharmaceuten durchschnittlich zu dem gebildeteren Theil der Gelehrten gehören, dem es nicht genügt, seine Specialität genau zu kennen, sondern welcher seinen Blick für alle Gebiete des Menschenlebens frei und offen hält. Dazu giebt ihm die Handelsgeschichte der ihn zumeist interessirenden Waaren die beste Gelegenheit und erregt sein Interesse für alles, was sich auf Nahrung, Kleidung, ja auf die gesammte Wohlfahrt des Menschen bezieht.

Schon von diesem Gesichtspunkte aus wird ein Werk, wie das genannte, von ihm mit Freuden begrüsst werden und darf sich jedenfalls einer guten Aufnahme gewärtigen, denn es öffnet ihm ja grade den Blick in den grossen Weltverkehr. Dieser erste Band enthält eine Uebersicht über die wichtigsten Naturproducte im Allgemeinen. Ein zweiter Band soll die Handelsverhältnisse der einzelnen Länder, die wichtigsten Handels- und Industrieplätze, schildern.

Der uns vorliegende Band ist nach den drei Naturreichen angeordnet, unter welchen begreiflicherweise das Pflanzenreich den weitaus überwiegenden Raum einnimmt.

Die Ausstattung des Buches ist im Ganzen gut. Die Sprache leidet bisweilen ein wenig an Breite und Unbeholfenheit im Ausdruck. Gradezu verwerflich ist z. B. die dem Zeitungstyl entnommene Phrase: „so erübrigt dennoch" (p. 357). „Erübrigen" ist kein neutrales Verbum. Nehmen wir für die Beurtheilung des Textes ein bestimmtes Beispiel heraus, etwa das 14. Kap.: „Die wichtigsten Arzneistoffe des Pflanzenreiches." Wir vermissen hier, wie in den meisten Abschnitten des Buches, eine auch nur annähernde Vollständigkeit und Uebersichtlichkeit. Der so wichtige Anbau medicinischer Pflanzen in Deutschland wird nur ganz flüchtig berührt.

Auch an Unrichtigkeiten fehlt es nicht. So z. B. wird bei den Chinarinden die Calisaya mit der gelben Chinarinde verwechselt. Die unter dem Namen China flava bekannten Sorten gehören grade zu den nördlichsten, während die Calisaya die allersüdlichste Art ist. Mehrfach muss der Herr Verfasser beim Schreiben des Buches ungemein zerstreut gewesen sein. Nachdem er (S. 357 — 362) von den Droguen Amerika's gesprochen hat, beginnt er plötzlich den Satz: „Ein anderer wichtiger hierher gehöriger Handelsartikel China's ist die Rhabarber:" Er kann aber doch unmöglich China zu Amerika oder Amerika zu China rechnen.

Meistens hat der Verfasser gute neuere Quellen benutzt.

Eine bessere Bearbeitung haben mehre andere Abschnitte gefunden, so z. B. das 5. Kapitel: Genussmittel. Hier ist den narkotischen Mitteln eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Hanf (Haschisch), Opium, der Soma-Trank der alten Inder und Perser, der Kafeh und Thee werden ziemlich eingehend besprochen. Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass es falsch ist, wie Verf. es thut, „Kaffe" zu schreiben. Es heisst Kafeh. Die französische und süddeutsche Aussprache ist die richtige und selbst im Englischen ist die ultima lang. Auch bei Gelegenheit der Besprechung des Kafeh's finden wir wieder einen sehr seltsamen, aus offenbarer Zerstreutheit hervorgehenden Lapsus Calami. Verf. erzählt nemlich (p. 200), wie im Jahre 1567 der Kafeh zuerst nach Mecca gelangt sei und trotzdem lässt er den Anbau und Gebrauch desselben schon gegen Ende des 15. Jahrhunderts, (er meint natürlich das sechzehnte) sehr verbreitet sein.

Auch manche Thierstoffe haben ausführliche und anregende Besprechung gefunden. Andere Abschnitte, wie z. B. die Seide (pp. 407 — 413) sind weniger bearbeitet. Ueberall vermisst man Einheit in den Maass-, Gewichts- und Münz-Bezeichnungen. Grade in solchem Buche wie das vorliegende, welches auch dem Laien eine rasche Uebersicht gewähren soll, ist das ganz unerlässlich.

Es führt solches auch auf die wunderlichsten Inconsequenzen. So z. B. heisst es auf p. 411: Oesterreich producire 1 Million Cocons im Werth von 5 — 7 Millionen Francs. Da würde also jeder Cocon mit 5 — 7 Francs bezahlt. Nachlässigkeiten diser Art finden sich in dem Buche in grosser Zahl. *H.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.


Erklärung der Abbildungen.
1. Blattrand vergrössert.
2. Jnflorescenz vergr.
3. Blüthe vergr.
4. Abnorme Blüthe vergr.
5. Längsschnitt der Knospe vergr.
6. Blühender Zweig verkl. (Beginn der Blüthe)
7. völlig aufgeblühte Cyma in nat. Grösse.
8. Die Narben zweier Fruchtknoten vergr.
9. Quērschnitt eines Fruchtknotens vergr.
10. Längsschnitt einer Blüthe vergr.
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
Catha edulis Forskal.
„Kath".
Cultivirt im botanischen Garten zu Basel.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCI. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber die Identität von Bebeerin, Buxin, Paricin und Pelosin.

Von F. A. Flückiger.*)

I. Unter dem Namen Caapeba trafen Marcgraf und Piso auf ihrer brasilianischen Forschungsreise (1636 bis 1641) bei den Eingeborenen eine Wurzel gegen Steinbeschwerden im Gebrauch, welche später unter dem Namen Radix Pareirae bravae in Europa Eingang fand, jetzt aber wenig mehr im Gebrauch ist. Wir treffen sie noch im französ. Codex medicamentarius von 1866, der Pharmacopöe der Vereinigten Staaten vom gleichen Jahre, der britischen von 1867 und der Pharmacop. of India von 1868. Die 3 letzten Gesetzbücher leiten diese Wurzel von Cissampelos Pareira L. ab, welche auch in der deutschen Literatur allgemein als Mutterpflanze gilt. Nur die französ. Pharmacopöe schreibt ihre Pareira der Botryopsis platyphylla A. St. Hilaire zu, oder auch wohl der Abuta rufescens Aublet, Pflanzen, welche der Cissampelos Pareira sehr nahe verwandt sind und wie diese der Familie der Menispermaceen angehören.

Ich erhielt Cissampelos Pareira durch die gütige Vermittelung meines Freundes Daniel Hanbury aus dem botan.

*) Vom Herrn Verfasser aus dem Neuen Jahrbuch f. Pharmacie, Mai-Juni 1869, als Separatabdruck eingesendet, dessen wesentl. Inhalt mit einigen Kürzungen ich hier wiedergebe. *H. L.*

Garten von Bath auf Jamaika und zwar sandte der Director Wilson uns nicht nur vollständige Herbariumexemplare der Pflanze, sondern auch ihre schlingenden zolldicken Stämme von 10 Fuss Länge und darüber, so wie die Wurzeln. Die beiden letzteren Theile erhielt ich reichlich genug, um damit die nachfolgenden chemischen Versuche auszuführen. Was das Aussehen und den inneren Bau der im wesentlichen übereinstimmenden Stämme und Wurzeln betrifft, so beschränke ich mich hier auf die Erklärung, dass sie beide durchaus nicht die concentrischen Holzringe der käufl. Pareira darbieten; letztere darf Cissampelos Pareira nicht zugeschrieben werden. In einer Note zur indischen Pharmacopöe hat Hanbury diese Thatsache zuerst begründet.

Die concentrischen Holzringe treten hingegen in den Wurzeln der Botryopsis platyphylla auf, so dass vermuthlich die vom französ. Codex aufgenommene Ableitung für viele im Handel vorkommende Pareira zutrifft. Auch erreichen die Wurzeln dieser Pflanze leicht eine Dicke von 2 Zoll und mehr, während mir von Cissampelos Pareira nicht über $^3/_4$ Zoll starke Wurzeln und Stämme vorgekommen sind.

Letztere schmecken rein bitter, Botryopsis aber entwickelt anfangs jenen süsslichen Beigeschmack, welcher der Pareira (z. B. von Wiggers) zugeschrieben wird.

Immerhin scheinen mir noch Unterschiede vorzuliegen, die mich zögern lassen, z. B. für die von deutschen Droguenhäusern gelieferte Pareira unbedingt und ausschliesslich Botryopsis als Mutterpflanze anzunehmen. So passt die Wigand'sche Figur B (dessen Lehrb. d. Pharmacognosie p. 31) auf ein Stammstück von Cissampelos, nicht aber auf Botryopsis, deren Stämme wenigstens einen ausgeprägten Holzring zeigen.

Botryopsis platyphylla wurde mir durch Hanbury's Vermittelung von Dr. Theodor Peckolt aus Rio de Janeiro gesandt, in dessen Vorstädten schon die Pflanze häufig wächst. Sie heisst dort Abutua oder Butua, die

Wurzel wird in den Apotheken Rio's gehalten und auch, besonders nach Nordamerika, ausgeführt.

Die oben erwähnten Droguen von Cissampelos und von Botryopsis habe ich in guten Musterstücken Hrn. Med.-R. Prof. Wiggers in Göttingen vorgelegt und führe hier dessen Aeusserungen darüber an.

In der letzteren erblickt Wiggers eine der vielen Varietäten der „Rad. Pareirae bravae," welche ihm überhaupt nie anders als mit concentrischen Schichtungen vorgekommen sei.

Die Wurzel von Cissampelos hingegen hat Wiggers wiederholt unter dem Namen Rad. Guaco, Rad. Gudowina oder Rad. Guvavina erhalten. Guibourt hatte sie ebenfalls (Journ. d. pharm. VI, 1867, p. 81) als Guaco beschrieben und von Aristolochia cymbifera abgeleitet.*)

In der Pareira hat Wiggers bekanntlich im Jahre 1838 das Alkaloïd Pelosin aufgefunden, welches 1849 durch Bödeker genauer untersucht wurde. Es ist eine ganz unzweifelhafte, obwohl nach keiner Richtung hin mit auffallenden Eigenschaften ausgestattete Base.**)

Im Besitze einiger Pfunde frischer Stämme und Wurzeln, welche zuverlässig von Cissampelos Pareira herrührten, prüfte ich dieselben auf Pelosin. Vorläufige Versuche ergaben die Anwesenheit einer Base, in Form eines in schwach erwärmtem Wasser löslichen Salzes. Der auf Zusatz von nicht überschüssigen Aetznatron (nicht Carbonat!) entstandene reichliche Niederschlag löste sich in Aether, womit er sofort geschüttelt wurde, klar auf und beim Verjagen des abgehobenen Aethers blieb ein ansehnlicher, ziemlich rein weisser, amorpher Rückstand von alkalischer Reaction.

Derselbe, sowie die Auflösungen in Säuren schmeckten rein und stark bitter. Diese Darstellungsweise widerspricht, wie man sieht, geradezu derjenigen, welche der Entdecker des Pelosins für die Gewinnung seines Alkaloïds eingeschlagen hat.

*) Arch. Pharm. 1868. Bd. 135, S. 149.

**) Ann. Pharm. 33, 81. — Gmelin, Hanbb. d. org. Chem. IV. 1450.

Als ferner von Herrn Obermaier, der in meinem Laboratorium zuerst in der erwähnten Weise arbeitete, bemerkt wurde, dass unser Präparat sich in conc. Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löste, so hielt ich dasselbe in der That für einen neuen vom Pelosin verschiedenen Körper.

Noch mehr wurde ich in dieser Ansicht bestärkt durch die Wahrnehmung, dass unser Alkaloïd selbst nach monatelangem Verweilen an Luft und Licht so wenig, wie durch Kochen mit Kalilauge in Pelluteïn übergeführt werden konnte. Nach Wiggers und Bödeker verwandelt sich ja ihr Pelosin sehr rasch in dieses braungelbe Zersetzungsproduct; ferner wird nach Wiggers das Pelosin bei Gegenwart von Wasser in Aether unlöslich. Winckler*) erhielt ein Pelosin, das sich mit Schwefelsäure gelblich braun färbte, aber nicht blau.

Es zeigte sich bald, dass die Blaufärbung meines Präparates darin ihren Grund hatte, dass dem Alkaloïd ein indifferenter Körper anhing, welcher zurückblieb, als ich das Ganze mit kalter verdünnter Salzsäure behandelte. Aus der Auflösung des Rückstandes in kochendem Weingeist scheidet sich derselbe in schönen mikroskop. hexagonalen Tafeln aus. Mit conc. HO, SO^3 übergossen nehmen sie eine prachtvolle dunkelblaue Farbe an, welche in kurzer Zeit durch Grün in Roth übergeht und verschwindet. Ich hatte so nur einige Milligramme dieses ausgezeichneten Körpers erhalten; aber alle späteren Bemühungen ihn in reichlicher Menge zu gewinnen blieben erfolglos. Ich nenne denselben Deyamittin (in Indien heisst Cissampelos Pareira bei den Cingalesen Deyamitta). Im Verlauf der Untersuchung verrieth sich dasselbe gelegentl. durch die grüne und rothe Färbung, welche das Alkaloïd der Cissampelos durch Schwefelsäure annahm.

Es kam nun darauf an, aus der jamaicanischen Drogue, welche vorherrschend aus Stammstücken bestand, etwas grössere Mengen der Base zu erhalten, um sie mit dem Wigger'schen Pelosin zu vergleichen. Der Holzkörper

*) Buchner's N. Repert. f. Pharm. 1864, XIII, 58.

schmeckt wenig bitter, das Alkaloïd ist also auf Rinde und Markstrahlen beschränkt. Wird die Drogue klein geschnitten und wiederholt mit einer schweren Keule gequetscht, so lässt sich bequem eine Trennung des alkaloïdhaltigen Parenchyms, der Hauptsache nach aus der Rinde bestehend, durchführen. In der Absicht, das Deyamittin mit zu erhalten, liess ich die so gewonnene Rinde mit Weingeist warm ausziehen und den Weingeist abdestilliren. Der Rückstand wurde durch Vermischen mit Wasser von etwas Harz befreit, filtrirt und mit Natron gefällt. Es zeigte sich bald, dass das Alkaloïd in Kohlensäure sehr löslich ist, daher zur Fällung besser ätzendes Alkali genommen wird, wovon jedoch ein Ueberschuss das Alkaloïd gleichfalls auflöst. Durch Ausziehen mit Weingeist wurde von der Rinde $^1/_2$ Proc. getrocknetes Alkaloïd erhalten, dieser Methode aber kein besonderer Vortheil abgewonnen. Beim Auflösen in Säuren hinterlässt das so dargestellte Alkaloïd einen nicht unerheblichen braunen Rückstand. Beträchtlich reiner erhält man es, wenn man mit kohlensäurehaltigem Wasser unter stärkerem Druck auszieht. Am besten wählt man aber Oxalsäure oder Essigsäure zur Extraction, um den im Gewebe der Rinde und der Markstrahlen reichlich abgelagerten oxalsauren Kalk nicht mit aufzunehmen. Das rohe Alkaloïd wird am besten durch Wiederauflösen in Essigsäure und fractionirte Fällung gereinigt. Man kann es auch in Wasser suspendiren, Kohlensäure einleiten und es durch Erwärmen der filtrirten Auflösung wieder fällen. Schliesslich wird das Alkaloïd in Aether gelöst, zu welchem Zwecke vorheriges Trocknen desselben vortheilhaft, aber durchaus nicht nöthig ist. Schwefelkohlenstoff scheint sich zur Reinigung des Alkaloïds noch besser zu eignen als selbst Aether.

An der Luft bei gewöhnl. Temp. getrocknet stellt das Cissampelos-Alkaloïd ein weisses, sehr lockeres, elektrisches Pulver dar, welches auch unter dem Polarisationsmikroskop kein Anzeichen von Krystallisation verräth. Es löst sich in Aether und C^2S^4 etwas langsam, aber vollständig, rascher in Weingeist, Amylalkohol, Benzol und besonders in Chloroform

und Aceton. Geröthetes Lackmuspapier wird durch das befeuchtete Alkaloïd energisch gebläut. Es gelang nicht, durch vorsichtiges Erhitzen ein kryst. Sublimat zu erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert das Alkaloïd nach einigen Tagen 4,19 Proc. Wasser; bei 100° C. giebt es davon 8,28 Proc. ab (Bödeker fand im Pelosinhydrat 8,21 Proc. HO, Carius 8,42 Proc. Allein Kraushaar beobachtete über Schwefelsäure nur 4,19 Proc. Gewichtsabnahme, die sich bei 120° keineswegs vermehrte. Hiernach ist das Hydrat wenig constant). Bei 120° tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein, aber eine schwach gelbliche Färbung; bei 145 bis 148° C. sintert das Alkaloïd zu einer rothbraunen Masse zusammen und in noch höherer Temperatur wird es flüssig. Aber selbst bei 180° C. findet keine Gewichtsabnahme statt.

Eine Lösung des Alkaloïds im 4fachen Gewichte Aceton dreht in einer 25 Millimeter langen Säule des Wild'schen Polaristrobometers*) die Rotationsebene um 1°,5 nach Rechts. In verdünnter Essigsäure bis zur Neutralität gelöst, zeigt das Alkaloïd folgendes Verhalten zu Reagentien: keine Fällung durch Brechweinstein; reichliche weisse Niederschläge durch phosphors. Natron, Kalisalpeter, NO^5, KJ; KJ, HgJ, HgCl, Kaliumplatincyanür; gelbliche Niederschläge durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, ersterer lösl. im Uebermaas des Fällungsmittels, durch H^3N wieder fällbar.

Schwefelcyankalium giebt einen etwas röthlichen, neutrales chromsaures Kali einen schön hellgelben, Platinchlorid einen etwas dunkleren, vollkommen amorphen Niederschlag. Einzig der durch Kaliumplatincyanür hervorgerufene Niederschlag zeigt sich nach Kurzem unter dem Mikroskope als aus lauter Krytallen bestehend. Jodsäure bewirkt in concentrirter Lösung reiner Salze meines Alkaloïdes keine Veränderung oder erst nach einiger Zeit eine Bräunung. (Darauf, dass sich anfangs keine Veränderung mit JO^5 zeigt, lege ich Gewicht). Auch Jodkalium giebt mit reinem Alkaloïd einen ganz weissen Niederschlag.

*) Beschrieben in Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chem. Siehe auch Neues Jahrb. f. Pharm. 1869, XXXI, 74.

Am bemerkenswerthesten ist, dass neutrale Salpeterlösung einen sehr reichlichen Niederschlag giebt, der in viel Wasser, nicht aber in Salpeterwasser löslich ist.

Die von Dr. Kraushaar in meinem Laboratorium ausgeführte Elementaranalyse des Alkaloïds ergab folgende Zahlen.

0,2458 Grm. bei 120° C. getrocknetes Alkaloïd, mit Kupferoxyd in Sauerstoff verbrannt, gaben 0,6531 Grm. C^2O^4 = 0,17721 Grm. C = 72,09 Proc. Kohlenstoff u. 0,1506 Grm. Wasser = 0,01673 Grm. H = 6,8 Proc. H.

Die bei 120° C. getrocknete Platinchloridverbindung lieferte geglüht 19,09 — 19,10 — 19,12 — 19,22, im Mittel 19,13 Proc. Platin. 0,4849 Grm. bei 110° C. getrockneten Alkaloïds wurden in getrockneter HCl erwärmt, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte. Das erhaltene Salz wog 0,5463 Grm., nachdem es längere Zeit im trockenen Luftstrome auf 120° C. gehalten worden war. Es löste sich im Wasser leicht und vollständig. Die aufgenommen HCl betrug also 12,68 Proc.

Die über Schwefelsäure getrocknete Platincyanür-Verbindung verlor bei 120 bis 160° C. 3,0 Proc. HO und lieferte mir alsdann 19,59 Proc. Platin.

Das mit neutralem chromsauren Kali erhaltene Chromat, erst über HO, SO^3, dann bei 100° C. getrocknet, enthält 22,48 — 22,55, im Mittel 22,51 Proc. Chromsäure (von Dr. Kraushaar als Oxyd bestimmt).

Ueberblicken wir nun diese Resultate, so zeigt sich das aus der ächten Cissampelos Pareira von mir gewonnene Alkaloïd bis auf wenige Punkte mit dem durch Wiggers, Bödeker und Winckler untersuchten übereinstimmend. Die Abweichungen liegen in folgenden Punkten:

1) Nach Wiggers löst sich Pelosin nicht in wasserhaltigem Aether, oder das Hydrat des Alkaloïds, oder feuchtes Pelosin wäre unlöslich in Aether.

Mein Alkaloïd löst sich unter allen Umständen in Aether, nach vorherigem Trocknen freilich etwas leichter.

Der Güte des H. M. R. Wiggers in Göttingen verdanke ich nebst freundl. Schreiben vom 23. Januar 1869 eine Probe seines Pelosins. Löse ich dasselbe in Essigsäure, fälle mit

Ammoniak und schüttele nun mit Aether, so löst sich der sehr reichliche Niederschlag vollkommen klar auf.

Das lufttrockene, Hydratwasser haltende Pelosin von Wiggers, mit wenig Aether übergossen, geht zu einem Firniss zusammen ganz wie das meinige. Mit mehr Aether und nach sehr anhaltendem Schütteln löst sich das eine wie das andere nach einiger Zeit, oft erst nach einem Tage, vollständig in Aether. Also darin vollkommene Uebereinstimmung des Wiggers'schen Präparates mit dem meinigen. Der Wassergehalt des Pelosins verändert demnach die Löslichkeit in Aether nicht wesentlich.

2) Was Wiggers und Bödeker in Betreff des Pelluteïn's angeben, findet sich an meinem Alkaloïd ganz und gar nicht bestätigt; aber auch das mir von Wiggers gesandte Pelosin lieferte mir kein Pelluteïn. Nach Allem, was ich darüber beobachtet habe, darf ich das Pelluteïn nicht für ein unter der Hand entstehendes Zersetzungsproduct des Pelosins halten, sondern nur für einen von vorn herein dasselbe begleitenden Stoff.

3) Dass nach Winckler's Befund Auflösungen der Pelosinsalze durch Jodsäure gebräunt werden, beruht auf der Anwesenheit geringer Mengen eben jenes „Pelluteïns." Auch mein Alkaloïd verhält sich anfangs so; erst nach wiederholter Reinigung wird es durch Jodsäure je länger je weniger gebräunt. So verhält sich auch das Wiggers'sche Pelosin.

Durch Vermittelung von W. F. Nöllner in Darmstadt hatte ich 1869 von dem jetzt verstorbenen Winckler selbst dessen eigenes Präparat empfangen; ich finde jetzt, dass es sich gegen Jodsäure so verhält, wie eben angegeben, wenn ich es nochmals durch Auflösen und Fällung reinige. Wird überhaupt rohes Pelosin mit ätzendem Alkali gefällt, so bemerkt man leicht, dass die letzten Antheile des Niederschlags die gelbbraune Farbe verlieren und zuletzt rein weiss ausfallen.

4) Ein erheblicher Unterschied zwischen Bödeker's und meinen Resultaten liegt im Gehalte der Chromate an Chromsäure. Bödeker fand 14,5 Proc. Chromsäure, Kraushaar

22,51. Legen wir Bödeker's Formel für Pelosin zu Grunde, so würde ein Bichromat von der Formel $C^{18}H^{21}NO^{3}, Cr^{2}O^{3} + H^{2}O$ 24,0 Proc. Chromsäure fordern. Hiernach lässt sich die Erklärung geben, dass 2 verschiedene Chromate erhalten werden können.

5) Weit mehr Bedenken erregte mir der Umstand, dass Winckler ein sehr gut krystallisirtes Pelosinsulfat beschreibt, ich aber selbst mikroskop. Krystalle dieses Salzes durchaus nicht zu erhalten vermochte. Sogar mit dem von Winckler dargestellten Pelosin gelang mir dieses nicht. Sollte Gyps im Spiele gewesen sein?

Im Uebrigen aber stimmen die obigen Ermittelungen mit der Annahme überein, dass das von Wiggers, Bödeker, Winckler und mir untersuchte Alkaloïd ein und derselbe Körper sei. Dem füge ich bei, dass ich auch aus der Botryopsis platyphylla (aus nicht geschälten Stamm- und Wurzelstücken, nicht aus Parenchym allein) dasselbe Alkaloïd erhalten habe; es liess sich aus diesem Material zwar nur 1 pro Mille, aber sehr reines Pelosin gewinnen.

Die von Winckler verarbeiteten Wurzeln, wovon ich früher eine Probe von demselben erhalten habe, gehören weder der Cissampelos Pareira, noch der Botryopsis an (von ihnen ein anderes Mal).

II. Die von Bödeker für das Pelosin aufgestellte Formel $C^{18}H^{21}NO^{3}$ kömmt auch den Kodeïn zu, mit welchem es aber sonst keine Aehnlichkeit hat.

Ein anderes Alkaloïd dagegen, das Bibirin,*) wird ungefähr dem Pelosin ähnlich geschildert, ist jedoch nach von Planta's Analysen $= C^{19}H^{21}NO^{3}$ zusammengesetzt, d. h. dem Thebaïn isomer. Die Vergleichung des Bibirins mit der eben geschilderten Base aus Botryopsis und aus Cissampelos liess mich vermuthen, dass beide zusammenfallen dürften.

---

*) Auch Bebeerin geschrieben; es ist, der englischen Aussprache zufolge, angemessener, im Deutschen Bibirin zu schreiben, am besten aber wird es sein, diesen Namen ganz zu streichen.

Da ich keinen genügenden Vorrath von Bibirin-Rinde besass, (von der ich trotz Walz und Berg glaube, dass sie von Nectandra Rodiaei abstammt; diese heisst in British Guiana Bibiru, im benachbarten holländischen Gebiete Sipiri), so bezog ich rohes Bibirin von E. Merck in Darmstadt und begnügte mich mit dessen positiven Erklärung, dass er das Alkaloïd selbst aus jener Rinde dargestellt habe. Eine mir von Merck mitgetheilte Probe der letzteren aber finde ich mit der in England aus Britisch Guiana eingeführten, wie ich sie Hanbury verdanke, übereinstimmend.

Das käufliche Bibirin wurde mit Aether ausgezogen, die äther. Lösung verdunstet, das Alkaloïd in Essigsäure gelöst, daraus in verschiedenen Antheilen mit Aetzkali gefällt und die reinsten Niederschläge wiederholt derselben Behandlung unterworfen. So wurde schliesslich ein rein weisses, stark elektrisches, amorphes Pulver erhalten. Die gelbbraunen Rückstände, dem Sipirin Maclagan's entsprechend (Gmelin, Org. Chem. IV. 1601), betrugen freilich mehr als das gereinigte Bibirin. Während das von Merck gekaufte rohe Bibirin in dieser Weise immerhin eine befriedigende Ausbeute an reinem Alkaloïd gewährte, konnte ich aus dem sehr dunkelbraun gefärbten Präparate, welches Macfarlane in Edinburgh unter dem Namen schwefelsaures Bibirin liefert, nur eine äusserst geringe Menge der reinen Base abscheiden.

Mit dem aus Merck's Rohwaare gewonnenen Bibirin wurden der Reihe nach alle die bei der Besprechung des Cissampelos-Alkaloïds erwähnten Versuche wiederholt, aber es war unmöglich, einen Unterschied in dem Verhalten der beiden verglichenen Präparate wahrzunehmen. Alle Reactionen, auch die mit Jodsäure, stimmten vollkommen überein; reinstes Bibirin, in HCl gelöst, verändert die JO^5 anfangs gar nicht. Mit KJ giebt es einen rein weissen Niederschlag. (v. Planta's Angabe, dass Bibirin durch JO^5 braunroth gefärbt werde, kann sich nur auf ungenügend gereinigtes Alkaloïd beziehen). Nur darin zeigte sich ein unerheblicher Unterschied, dass Bibirin unter genau gleichen Umständen

im Oelbade in einen dünnen Röhrchen nicht schon bei 148°, sondern erst bei 160° C. schmilzt. Da sich Dr. Kraushaar nachträgl. überzeugte, dass Sipirin selbst bei 180° C. nicht schmilzt, so möchte die Differenz in einem Rückhalte an Sipirin ihren Grund gehabt haben.

Nach Bödeker*) entwickelt das Chloroplatinat des Pelosins beim Glühen einen widerwärtigen Geruch nach Carbolsäure und Leukolin, das des Bibirins aber einen angenehmen Bittermandelölgeruch. Nach meiner Beobachtung und denen von Kraushaar fehlt aber bei Anwendung des Chloroplatinats des reinsten Bibirins und Cissampelos-Alkaloïds der Bittermandelölgeruch, entwickelt sich aber aus zersetztem Sipirin beim Erhitzen für sich. Bödekers Wahrnehmung darf hiernach wohl auf nicht vollständige Reinheit seines Bibirins zurückgeführt werden.

Lufttrockenes Bibirin verlor bei 100° C. 5,88 Proc. Wasser, über Schwefelsäure nur 5,17 Proc. Zwischen 100° und 180° C. trat keine weitere Gewichtsabnahme ein.

0,2079 Grm. des bei 100° getrockneten Alkaloïds mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,5459 Grm. C^2O^4 = 0,1488 = 71,61 Proc. C. und 0,1252 Grm. Wasser = 0,0139 = 6,73 Proc. Wasserstoff.

Das Chloroplatinat gab 19,22 Proc. Platin.

Die Identität des Pelosins und des Bibirins unterliegt hiernach keinem Zweifel.

Es frägt sich aber, welche Formel demselben zukommt?

1) Bödeker's Formel des Pelosins

		verlangt
C^{18} =	216 =	72,24
H^{21} =	21 =	7,02
N =	14 =	4,68
O^3 =	48 =	16,06
	299	100,00.

*) Ann. Pharm. 1849, 69, 62.

2) von Planta's Formel des Bibirins

	verlangt	
C^{19}	= 228	= 73,31
H^{21}	= 21	= 6,75
N	= 14	= 4,50
O^{6}	= 48	= 15,44
	311	100,00.

3) Analysen des Pelosins

	Bödeker	Carius*)	Kraushaar
C	71,93	71,99	72,09
H	71,13	7,12	6,80
N		4,52	

4) Analysen des Bibirins

	Maclagan u. Tilley im Mittel	Planta	Kaushaar
C	71,46	72,91	71,61
H	6,39	6,88	6,73
N	5,49	4,53	

5) Dem Chloroplatinat der Bödeker'schen Formel (1) kommt nachstehende Zusammensetzung zu:

$C^{18}H^{21}NO^{3}$	299,0	80,47
HCl + 2Cl	107,5	
Pt	98,7	19,53
	505,2	100,00.

6) Dem Chloroplatinat des Bibirins nach der Planta'schen Formel hingegen:

$C^{19}H^{21}NO^{3}$	311,0	80,92
HCl + 2Cl	107,5	
Pt	98,7	19,08
	517,2	100,00.

7) Im Chloroplatinat des Pelosins fanden: Bödeker 19,48, Carius 19,44, Kraushaar 19,13 Proc. Platin.

---

*) Buchner's Repert. d. Pharm. 1864, XIII, 200.

8) Im Chloroplatinat des Bibirins fanden: Maclagan und Tilley 19,16, Planta 19,8, Winckler*) 19,3 und Kraushaar 19,22 Proc. Platin.

Im Durchschnitt scheint das Bibirin etwas weniger Platin zu geben, offenbar weil es schwer hält, es ganz rein von „Sipirin“ zu erhalten, dessen Platinat nach Winckler nur 14 Proc. Platin enthält.

Planta's Resultate allein sprechen dafür, dem Bibirin eine andere Zusammensetzung zuzuschreiben als dem Pelosin. Alle übrigen Thatsachen aber lassen sich mit der Annahme vereinigen, dass beide identisch seien und scheint auch wohl die Bödeker'sche Formel den Vorzug zu verdienen. Ob dieselbe in der That der richtige Ausdruck ist, müsste die Untersuchung von Derivaten des Alkaloïdes lehren; ich habe mich aber vorerst vergebens bemüht, dergleichen zu erhalten, welche sich zu näherer Prüfung eigneten. So wird das Cissampelos-Alkaloïd z. B. durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert und durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht gespalten. Wird Bromwasser in die wässrigen Salzlösungen getropft, bis ein Niederschlag zu entstehen beginnt, so schlägt Ammoniak aus dem Filtrate ein bromirtes Alkaloïd nieder, das aber weder für sich noch als Salz krystallisirt erhalten werden konnte.

Wird mehr Bromwasser zu Pelosinsalzen gegeben, so erhält man einen dunkelbraunen, nicht basischen Körper als harzartigen Niederschlag, der in Wasser und auch in Weingeist wenig löslich ist. (Kraushaar).

Jedenfalls glaube ich durch das Mitgetheilte den Beweis geführt zu haben, dass Pelosin und Bibirin ein und derselbe Körper sind.

Pelluteïn und Sipirin werden hiernach wohl zusammenfallen. Es steckt in ihnen ein zweites, vielleicht auch farbloses Alkaloïd, welches in Aether und in C^2S^4 unlöslich ist. Wenn man den braunen Rückstand von der Reinigung des käufl. Bibirins wiederholt in Weingeist löst

*) Buchner's N. Repert. 1852. I. 15.

und mit Wasser fällt, so wird der Niederschlag zusehends heller. Löst man denselben in Säuren, so erzeugen Aetzalkalien einen im Ueberschuss sehr lösl. Niederschlag; Aether nimmt denselben nicht auf. Es ist mir vorläufig nicht gelungen, eine ausreichende Menge davon zu gewinnen und die Reinigung dieses zweiten Alkaloïdes zu befriedigendem Abschluss zu bringen.*)

III. Walz hat im Jahre 1860 das Alkaloïd Buxin aus den Blättern von Buxus sempervirens dargestellt und schliesslich mit Bibirin identisch gefunden.**) Es wird von einem gelben Farbstoffe, dem sog. Buxoflavin begleitet, welcher dem Pelluteïn und Sipirin entsprechen dürfte. Nach den Mittheilungen des verstorbenen Walz halte ich auch dafür, dass das Buxin einerlei ist mit Bibirin und Pelosin. Dafür spricht namentl. das Verhalten gegen Salpetersäure, wodurch das Buxin so gut wie die beiden anderen Alkaloïde gefällt wird. Auffallend ist die Beobachtung von Walz, dass salzsaures Buxin in Salzsäure unlöslich ist, was er sogar zur Darstellung des Buxins benutzt hat.

Da mir das Alkoloïd des Buxus nicht zu Gebote stand, so verglich ich in dieser Hinsicht das käufliche Bibirin und das rohe Pelosin. Beide verhielten sich, wie Walz angegeben, aber bei Anwendung von gereinigtem Alkaloïd fällt der Niederschlag je länger je geringer aus. In conc. Lösung des salzs. Pelosins oder Bibirins aber entsteht eine sehr reichliche Fällung, wenn Salmiak beigefügt wird.

Das sog. Sipirin hingegen zeigt im hohen Grade das von Walz angegebene Verhalten; dies deutet darauf hin, dass dessen Buxin nicht genügend von Buxoflavin (Pelluteïn, Sipirin) gereinigt war. Er sagt selbst, dass ihm die äther. und weingeistigen Lösungen gelbliche Massen hinterlassen

---

*) Ueber die Alkaloïde des Bebeeruholzes (Nectandra Rodiaei) siehe weiter unten d. Monatsbericht. *H. L.*

**) Jahrb. f. pr. Pharm. XII, 302 und XIV, 15. Auch Wittstein's Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 1861, X, 36.

hätten; ebenso bildeten seine Salze gelbe Firnisse. Endlich erhielt er bei der Verbrennung 73,3 Proc. Kohlenstoff. (Bödeker fand im Pelluteïn 73,8 Proc. C.). Dass Walz sein Buxin in Aether gelöst hatte, beweist nichts, denn das „Sipirin“ wenigstens ist in Aether keineswegs unlöslich.

Winckler hatte 1845 in einer gelegentl. aus Pará in London eingeführten Chinarinde, deren Ursprung heute noch nicht aufgeklärt ist, ein neues amorphes Alkaloïd, das Paricin, aufgefunden.*) Schon 1846 hob Winckler die Aehnlichkeit seines Paricins mit dem Bibirin hervor und auch den Umstand, dass das Paricin begleitet sei von einem „braunrothen, mit Säuren verbindbaren, in Aether unlösl. Stoffe, welcher mit dem Sipirin Maclagan's grosse Aehnlichkeit habe.“ 1852 nahm Winckler den Gegenstand wieder auf und liess durch Weidenbusch ein blassgelbes Paricin analysiren.**) Die Resultate schienen für die Eigenthümlichkeit des Paricins zu sprechen, ohne jedoch Winckler's Zweifel ganz zu beseitigen. 1865 kam er nochmals darauf zurück und erklärte***) nach wiederholter Vergleichung des Bibirins und Paricins, gestützt auf die Reactionen, besonders die Fällbarkeit durch Salpetersäure: „Hierdurch ergiebt sich die grösste Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens dieser Alkaloïde gegen die bezeichneten Reagentien und es ist fast mit Gewissheit anzunehmen, dass die Identität beider auch durch das Resultat der Elementaranalyse erwiesen wird.“ Leider wurde Winckler durch den Tod von seiner erfolgreichen Thätigkeit abgerufen, bevor es ihm vergönnt war, seine Ansicht zu beweisen.

Seine bewährte Beobachtungsgabe lässt mich nicht zweifeln, dass er vollkommen Recht hatte, Paricin und Bibirin zu identificiren, obwohl er beide noch nicht

---

*) Buchner's Repertor. f. Pharmac. 1845, XLI, 154 und 1846, XLII, 40.

**) Buchner's N. Rep. f. Pharm. 1852, I, 11.

***) Ebenda 1865, XIV, 343.

rein genug in Händen hatte. Die von ihm untersuchten Chinarinden stehen mir nicht in genügender Menge zu Gebote, um die Beweisführung zu übernehmen.

In neuester Zeit hat de Vrij eine amorphe schmelzbare Chinabase aufgefunden, welche in geringer Menge vielleicht in allen Chinarinden vorkommen soll.*) Ist es voreilig, zu vermuthen, dass diese Base, welche auch bloss unkrystallisirbare Salze zu liefern scheint, wieder nur unser Paricin (Bibirin, Pelosin) sei? Die Zukunft wird es lehren. — Da bekanntermaassen das Chinidin (Conchinin) eine sehr schwerlösliche Jodverbindung liefert, so würde das Buxin mit demselben durch Jodkalium niederfallen. Dagegen ist das erstere kaum in Aether löslich, Buxin in 13 Theilen desselben.

Ein Rückblick auf das Vorgetragene wird die Behauptung rechtfertigen, dass das Buxin ein weitverbreitetes Alkaloïd ist; es wurde bisher beobachtet in den Familien der Euphorbiaceen, der Laurineen, Menispermeen und Rubiaceen. Sobald man beginnen wird, dem Buxin grössere Aufmerksamkeit zu schenken, werden sich den genannten Familien wohl noch andere anreihen. Am besten ist das Buxin charakterisirt durch die Eigenthümlichkeit, aus conc. salzsaurer Lösung durch Salpeter,**) Salmiak und Jodkalium sehr reichlich gefällt zu werden, durch letzteres noch aus sehr verdünnten Lösungen. Schwefelkohlenstoff wird zur Reinigung desselben gute Dienste thun.

Man wird schliesslich diese Base Buxin nennen müssen, wenn man sich dem sonst in der Naturwissenschaft geltenden Rechtsgebrauche fügen will. Zum ersten Male finden

---

*) Wigger's und Husemann's Jahresbericht über d. Fortschr. d. Pharmacognosie 1866; 90.

**) Ebenso verhält sich das Emetin, (Lefort, Journ. d. Pharm. Avril 1869. p. 245.).

wir nemlich den Namen Buxin 1830 von Fauré ausgesprochen.*) Er erhielt dasselbe, offenbar höchst unrein, aus der Rinde von Buxus sempervirens. Noch weit weniger befriedigend lauten die betreffenden Angaben von Couërbe,**) wonach durch Behandlung des Sulfates mit Salpetersäure und nachherige Fällung mit Ammoniak krystallisirtes Buxin (??) erhalten werden soll.

Aus den Blättern des Buchsstrauches hat auch Bley***) das Buxin gewonnen. Weitere Versuche müssen zeigen, ob Blätter oder Rinde die bessere Ausbeute gewähren.

Erst 1834 wurde durch den englischen Wundarzt Hugh Rodie in Demerara das rohe Bibirin dargestellt und 1841 und 1843 durch Maclagan und Tilley weiter untersucht.

Im Jahre 1838 folgte das Pelosin von Wiggers und 1845 Winckler's Paricin.

Ueber den Perubalsam;

von K. Kraut.†)

Schüttelt man Perubalsam mit Kalilauge, so scheidet sich das seifenartige Gemenge nach einigem Stehen in zwei Schich-

*) Journ. d. pharm. XVI. 428. Berzelius Jahresb. 1832, XI, 345.

**) Journ. d. pharm. 1834, 51.

***) Berzelius, Jahresb. 1834, XIII, 267 nennt Trommsdorff, Walz jedoch Bley; die Originalabhandlung fehlt mir (Flückiger). — Die Angabe von Berzelius beruht auf einer Verwechselung des Herausgebers des citirten Journals (Trommsdorff's neues Journal d. Pharm. 1832, Bd. 25, Stück II. S. 54) mit dem Verfasser der Abhandlung über die Buxbaumblätter, der in der That kein anderer als unser L. F. Bley ist. Der vollständige Titel dieser Abhandlung lautet nach einem Handexemplare des seeligen Bley in der Bibliothek des Norddeutschen Apothekervereins:

Chemische Untersuchung der Blätter des Buxbaums (Buxus sempervirens), von Dr. L. F. Bley, Apotheker in Bernburg.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung war die betrügerische Anwendung des Buxbaums anstatt des Hopfens beim Bierbrauen. *H. Ludwig.*

†) Als Separatabdruck aus Annal. d. Chem. u. Pharm. CLII. Bd. 2. Heft, Januar 1870, vom Hr. Verfasser eingesendet. *D. Red.*

ten, deren eine, je nach Concentration der Kalilauge obere oder untere, das Perubalsamöl von Stoltze darstellt. Dieser Körper ist später von Frémy als Cinnameïn bezeichnet, von Plantamour, Frémy und Deville, endlich von Scharling*) untersucht worden; vor 11 Jahren habe ich dann versucht, die von den genannten Chemikern erhaltenen Resultate in Uebereinstimmung mit anderweit gewonnenen Erfahrungen zu deuten.

Ich habe mir niemals verhehlt, dass meine Vermuthungen der experimentellen Bestätigung bedürftig seien und eine Untersuchung des Perubalsamöls bereits vor längerer Zeit begonnen. Bei dem Bekanntwerden von M. Delafontaine's**) Abhandlung über die Bestandtheile des Perubalsams und E. Grimaux'***) Arbeit über Zimmtsäure-Benzyläther war dieselbe so weit vorgeschritten, dass ich der deutschen chemischen Gesellschaft eine vorläufige Nachricht übergeben konnte. Seitdem ist mir bekannt geworden, dass sich auch Hlasiwetz mit dem Perubalsam beschäftigt hat, ohne dass ich Gelegenheit hatte, seine Arbeit kennen zu lernen. Auch sei noch erwähnt, dass die „mit kurzen Bemerkungen begleitete Aufzählung der in dem chemischen Laboratorium ..... zu Kiel vorgenommenen Arbeiten“ von Prof. Himly, Kiel 1868, die in der Anmerkung †) wiedergegebene Notiz enthält.

---

*) Siehe die Literatur in Gmelin's Handbuch VI, 638; ferner diese Annalen CVII, 208; CIX, 255.

**) N. Arch. phys. nat. XXXIII, 311; im Ausz. Zeitschrift f. Chemie 1869, 156.

***) Compt. rend. LXVII, 1049; Par. Soc. Bull. XI, 123; Zeitschrift f. Chem. 1869, 157.

†) „Untersuchung über die Zusammensetzung des Perubalsams. — Dieselbe führte zu der Entdeckung des Peruyls, eines neuen, höchst interessanten Radicals, welches auch mit anderen Radicalen Doppelverbindungen eingeht, die Rolle eines Alkohols spielt, die schönste krystallisirte aller bisher bekannten organischen Schwefelverbindungen von der Zusammensetzung $C^{26}H^{14}S^{2}$ liefert, und Aufschluss über die wahre Beschaffenheit des Cinnameïns und Peruvins, so wie die ganze Constitution des Perubalsams, im Widerspruche mit den jetzt herrschenden Ansichten giebt.“

Zur Darstellung des Perubalsamöls vermischt man zwei Pfund Perubalsam mit gleich viel Aether, schüttelt mit zwei Pfund Natronlauge, 3 bis 4 pC. Natron haltend, lässt bis zum anderen Tage stehen, hebt die obere Schicht ab und schüttelt wiederholt mit neuen Mengen Aether, so lange derselbe noch erhebliche Mengen Oel löst. Die erhaltene ätherische Lösung wird gewaschen, vom Aether durch Abdestilliren befreit und endlich im Wasserstoffstrome bei 120° getrocknet. So erhält man gegen 60 pC. Perubalsamöl.

Es mag hier gleich erwähnt werden, dass man aus der alkalischen Lösung durch geeignete Behandlung viel Harz, Zimmtsäure und wenig Benzoësäure gewinnt.

Durch fractionirte Destillation, welche zweckmässig unter vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, gelingt es, das Perubalsamöl in drei Antheile zu sondern.

a) Der erste Antheil geht gegen 200° über und beträgt sehr wenig. Er hält 76,20 pC. C. 6,68 H (Rechnung für C^7H^8O = 77,77 pC. C, 7,47 H), wird durch Chromsäure ohne Entwickelung von Kohlensäure und unter Aufnahme von 27,96 pC. Sauerstoff (Rechnung = 29,63 pC. O) in Benzoësäure verwandelt, deren Schmelzpunkt bei 119°,5 bis 120° lag. Er ist also nicht völlig reiner Benzylalkohol.

b) Der zweite Antheil bildet die Hauptmenge. Er geht gegen 300° über, hält 79,09 pC. C, 6,00 H, und wird durch weingeistiges Kali in Benzylalkohol und Benzoësäure von 121°,2 Schmelzpunkt zerlegt. Dieser Antheil ist also Benzoësäure-Benzyläther.

Benzoësäure-Benzyläther ist eine farblose, sehr schwach riechende Flüssigkeit von Mandelöldicke, deren corrigirter Siedepunkt zu 303 bis 304°, deren spec. Gewicht zu 1,114 bei 18°,5 gefunden wurde.

1. 0,2355 Grm. gaben 0,6835 CO^2 und 0,1228 H^2O.
2. 0,3274 Grm. gaben 0,958 CO^2 und 0,1765 H^2O.

			1.	2.
14 C	168	79,24	79,15	79,80
12 H	12	5,66	5,79	5,98
2 O	32	15,10	—	—
C^7H^7, O, C^7H^5O	212	100,00.		

Nur bei starkem Sieden und bei Abwesenheit von Wasser geht der Aether unverändert über; bei sehr langsamem Erhitzen bei Luftzutritt sind die ersten Tropfen gelb gefärbt. Wasserhaltiger Benzoësäure-Benzyläther erleidet bein Destilliren eine Zersetzung, bei welcher Benzoësäure, Benzylalkohol und Toluol, endlich kleine Mengen Bittermandelöl*) erhalten werden. Man kann hiernach annehmen, dass die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoësäure-Benzyläther}}{C^7H^7,O,C^7H^5O} + H,O,H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^7H^7,O,H} + \underset{\text{Benzoësäure}}{H,O,C^7H^5O}$$

und ferner

$$2\underset{\text{Benzylalkohol}}{(C^7H^7,O,H)} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^7H^5O,H} + \underset{\text{Toluol}}{C^7H^8} + H,O,H$$

verläuft, oder beide Gleichungen zu einer zusammenziehen:

$$2\underset{\text{Benzoësäure-Benzyläther}}{(C^7H^7,O,C^7H^5O)} + H,O,H = 2\underset{\text{Benzoësäure}}{(H,O,C^7H^5O)}$$
$$+ \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^7H^5O,H} + \underset{\text{Toluol.}}{C^7H^8}$$

Aber es ist auch möglich, dass das Bittermandelöl einem andern Processe seine Entstehung verdankt. Das Cinnameïn, aus dem es erhalten wurde, hatte durch längere Berührung mit Chlorcalcium einen kleinen Gehalt an Chlorbenzyl gewonnen; es könnte dieses Chlorbenzyl die Bildung von Bittermandelöl bedingt haben.

Cannizzaro (Gmelin's Handb. VI, 40), welcher den Benzoësäure-Benzyläther aus Benzylalkohol und Chlorbenzoyl darstellte, erhielt ihn in Form farbloser Krystallblätter, welche unter 20⁰ schmolzen, beim Erkalten lange flüssig blieben und oft erst in der Kältemischung wieder krystallisirten. Den Siedepunkt fand er zu 345⁰. Er fand ferner, dass das gelbe Oel, aus welchem obige Krystalle angeschossen waren, und welches zwischen 340 und 345⁰ siedete, dieselbe Zusammensetzung besass.

---

*) Es wurde die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron dargestellt, in welcher 14,51 pC. Natron (Rechnung = 14,14 pC.) gefunden wurden. Die Krystalle schieden beim Kochen mit kohlensaurem Natron Oeltropfen von Bittermandelgeruch ab, welche an der Luft rasch zu Benzoësäure erstarrten.

Ich habe beim Rectificiren von Cinnameïn im Kohlensäurestrom reichliche Mengen Krystalle auftreten sehen, deren Schmelzpunkt so hoch lag, dass sie das Abzugsrohr verstopften. Die oben angeführte Analyse 1. bezieht sich auf ein solches krystallisirbares Product. Sie schmolzen bei längerem Stehen, ohne dass ich sie auch in der Kältemischung wieder zum Erstarren zu bringen vermochte. Der Benzoësäure-Benzyläther ist also in der That unter gewissen Umständen krystallisirbar. Andererseits sind Krystalle aus Perubalsamöl nicht ohne Weiteres für Benzoësäure-Benzyläther zu halten. Es wurde oben bereits das Auftreten von Benzoësäure als Zersetzungsproduct erwähnt; ausserdem vermochte ich aus der angegebenen Menge Perubalsam etwa $^1/_2$ Grm. Stilben zu scheiden, welches bei 120 bis 123^0 schmolz (120^0 Märcker).

0,2483 Grm. gaben 0,8476 CO^2 und 0,1492 H^2O.

14 C	168	93,33	93,08
12 H	12	6,67	6,68
$C^{14}H^{12}$	180	100,00	99,76.

c) Der dritte Antheil des Perubalsamöls geht etwa bei Quecksilbersiedehitze über, zeigt bei 23^0 1,050 spec. Gew. und hält 81,21 pC. C., 6,12 H. Er zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzylalkohol und Zimmtsäure, ist also Zimmtsäure-Benzyläther.

16 C	192	80,67	81,21
14 H	14	5,88	6,12
2 O	32	13,45	—
C^7H^7,O,C^9H^7O	238	100,00.	

Bei diesen Destillationen blieben in der Retorte dunkel gefärbte dickflüssige Reste, welche möglicherweise Styracin enthalten konnten. Um auf diesen Körper, sowie gleichzeitig auf Plantamour's Kohlenbenzoësäure (Gmelin's Handb. VI, 36) zu prüfen, wurde das nichtdestillirte Perubalsamöl mit weingeistigem Kali zerlegt, und einerseits das Säuregemisch, andererseits der abgeschiedene Benzylalkohol untersucht.

a) Das Säuregemisch wurde in Aethyläther verwandelt und durch fractionirte Destillation getrennt, wobei ausser Benzoësäure- und Zimmtsäureäthyläther kein drittes Product erhalten werden konnte. Der Zimmtsäureäthyläther ging zwischen 250 und 270° über.

			250 bis 258°	265 bis 270°
11 C	132	75,00	75,08	75,39
12 H	12	6,81	7,26	7,14
2 O	32	18,19	—	—
C^2H^5,O,C^9H^7O	176	100,00.		

Die bei seiner Zerlegung mit weingeistigem Kali gewonnene Zimmtsäure schmolz bei 133°,6. Das Kalksalz enthielt:

	Rechnung	
CaO	14,43	14,49
H^2O	13,91	13,88

b) Der rohe Benzylalkohol wurde durch fractionirte Destillation vom Toluol und vom unzersetzt gebliebenen Cinnameïn getrennt. Ich habe die hierbei auftretenden Zwischenproducte von 200 bis 300° Siedepunkt wiederholt mit Chromsäure oxydirt, ohne jemals irgend erhebliche Mengen Kohlensäure auftreten zu sehen, und kann demnach nicht annehmen, dass der von mir untersuchte Perubalsam Styron oder Styracin enthielt.

Der corrigirte Siedepunkt des Benzylalkohols wurde zu 206°,2, das spec. Gewicht bei 19° zu 1,0465 gefunden. Der Benzylalkohol gesteht bei — 18° nicht.

1. 0,1982 Grm. aus Benzoësäure-Benzyläther gaben 0,5663 CO^2 und 0,1345 H^2O.

2. 0,220 Grm. gaben 0,624 CO^2 und 0,149 H^2O.

3. 0,298 Grm. aus Perubalsamöl gaben 0,846 CO^2 und 0,202 H^2O.

			1.	2.	3.
7 C	84	77,77	77,92	77,36	77,43
8 H	8	7,41	7,54	7,50	7,53
O	16	14,82	—	—	—
C^7H^7,O,H	108	100,00.			

Der aus Zimmtsäure-Benzyläther erhaltene Benzylalkohol wurde nicht analysirt, da der Siedepunkt und das spec. Gew. (1,041 bei 20°) ihn genügend charakterisirten. Auch habe ich ihn mit Chromsäure oxydirt, wobei keine Kohlensäure auftrat und unter Aufnahme von 28,09 pC. Sauerstoff (Rechnung = 29,62 pC.) Benzoësäure mit Spuren von Bittermandelöl gebildet wurden.

Der Perubalsam enthält also freie Zimmtsäure, Harz und Benzyläther der Benzoësäure und Zimmtsäure. Die kleinen Mengen von freier Benzoësäure, welche ich im Perubalsam, und dem entsprechend die kleine Menge Benzylalkohol, welche ich im Perubalsamöl fand, mögen durch das zur Abscheidung der freien Säure angewandte Alkali erzeugt sein. Dass ich den Zimmtsäure-Benzyläther nicht wie Grimaux denjenigen aus zimmtsaurem Natron und Chlorbenzyl in Krystallen erhielt, rührt wohl nur davon her, dass seine völlige Reindarstellung des hochliegenden Siedepunkt wegen nicht gelingt.

Die Ansichten, welche ich in Bezug auf die Arbeiten meiner Vorgänger vor 11 Jahren aussprach, sind somit experimentell bestätigt worden, nur dass ich aus ihnen das Vorkommen von Benzoësäure-Benzyläther im Perubalsamöl nicht zu erkennen vermochte, sondern das Cinnameïn ausschliesslich für Zimmtsäure-Benzyläther hielt. Noch jetzt muss ich glauben, dass Frémy und Plantamour einen Perubalsam untersuchten, welcher reicher an Zimmtsäure-Benzyläther war, als der meinige; es ist, wie man von der Benzoë weiss, der Fall wohl constatirt, dass ein und dieselbe Drogue bald Zimmtsäure, bald Benzoësäure hält. Aus diesem Grunde wage ich auch nicht zu behaupten, dass die Angaben von M. Delafontaine über das Vorkommen von Styracin im Perubalsam falsch seien; nur scheinen mir seine Versuche wenig beweisend.

In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dass die Zerlegung des nicht destillirten Perubalsamöls mit weingeistigem Kali mir einen Benzylalkohol von weniger constantem Siedepunkt und um etwa 3 pC. zu kleinem Kohlenstoffgehalt geliefert habe. Da ich den damals benutzten Peru-

balsam nicht wieder erhalten kann, der jetzt käufliche aber reinen Benzylalkohol liefert, so kann ich über die beobachtete Beimengung keine weiteren Versuche anstellen. Die Analysen ergaben:

C	75,34	74,54	74,77
H	7,30	7,43	7,45

und 0,47 pC. Chlor, etwa 1,5 pC. Chlorbenzyl (durch Chlorcalcium gebildet) entsprechend. Chromsäure bildete Benzoësäure, und zwar wurden bei 100° 20,88 bis 21,3 pC. Sauerstoff, bei 130° im Ganzen 25,4 bis 26,3 pC. aufgenommen, ohne dass Kohlensäure oder eine andere Säure nachweisbar waren. Eisenchlorid und Chlorkalk brachten in dem analysirten Product keine Färbung hervor. Es ist bemerkenswerth, dass Plantamour bei der Analyse seines s. g. Zimmtsäureäthers von 205° Siedepunkt aus Perubalsam ähnliche Zahlen erhielt, nämlich 75,65 und 74,85 pC. C, 7,52 und 7,39 H.

Der Perubalsam scheint nur ein einziges Harz zu enthalten. Verdünnt man rohen Perubalsam mit Aether, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Aether und Trocknen 7,7 pC. eisenoxydhaltige kohlensäurefreie Asche hinterlässt (a). Wendet man ferner bei Darstellung des Perubalsamöls Kalilauge statt der Natronlauge an, so gesteht die untere Schicht durch Ausscheidung eines körnigen Kalisalzes, dessen Säure nach Entfernung der Zimmtsäure und Benzoësäure die Zusammensetzung b zeigte. Endlich bleibt ein Harz von derselben Zusammensetzung (c), wenn man die durch Schütteln des Perubalsams mit Natronlauge erhaltene Lösung mit Säuren fällt und den Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Zimmtsäure und Benzoësäure befreit. Diese Harzsäure kann durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Säuren, oder durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt werden; sie bildet ein gelbes, beim Erhitzen schmelzbares Pulver.

	a.	b.	c.
C	66,3	66,92	67,25
H	6,32	6,26	6,22.

Bei Analyse a. ist die Asche in Abzug gebracht worden.

Hannover, 15. Juli 1869.

Chemische Untersuchung des Labradorleberthrans;

von Karl Schaper.*)

Im Auszuge.

Der Labradorthran kommt in Flaschen, welche mit folgender Aufschrift versehen sind, in den Handel:

„Dieser Leberthran wird auf den Plätzen der Herrenhuthischen Mission in Labrador ohne alle chemische oder andere künstliche Hülfsmittel bloss durch sorgfältige Bereitung in dieser Reinheit gewonnen. Um denselben auch während des Gebrauchs in seiner Güte zu erhalten, ist es nöthig, die Flaschen mit einem reinen guten Korke zu verstopfen und dieselben im Dunklen oder eingewickelt an einem nicht zu warmen Orte aufzubewahren.“

Jede Flasche enthält etwa 7 Unzen Flüssigkeit.

Die äussern Eigenschaften dieses Thranes sind: Er besitzt eine weingelbe Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur (+ 15 C.) vollständig klar, hat einen eigenthümlichen, fischähnlichen Geruch und reagirt neutral. Wie die meisten flüssigen Fette, ist er mit Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Weingeist dagegen sehr schwer löslich. Ungeachtet seiner neutralen Reaction bemerkte ich jedoch an einem Stücke Lackmuspapier, welches in den Hals der Flasche so eingeklemmt war, dass es frei über dem Fette schwebte, eine allmählich sich einstellende weinrothe Färbung des Papiers, was auf das Entweichen von Spuren einer flüchtigen Säure hindeutet.

Eine kleine Probe des Thranes mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, färbte sich schön purpurroth, doch ging die Farbe bald in eine bräunliche über; eine Reaction, welche man als charakteristisch von dem officinellen Leberthran anführt.

Aus den angestellten Temperaturbeobachtungen ergiebt sich, dass der Labrador-Leberthran schon bei + 6° etwas

---

*) Als Separatabdruck aus Wittsteins Vierteljahrsschrift vom Hr. Verf. eingesendet. *Die Red.*

Festes auszuscheiden beginnt, aber selbst bei — 21° nur steife Salbenconsistenz zeigt.

Das specifische Gewicht des Thrans wurde bei + 8° bestimmt und = 0,9219 gefunden.

Als Resultate der chemischen Untersuchung haben sich ergeben:

1) Der Labradorleberthran ist im Wesentlichen ein Gemenge von trielaïnsaurem Glyceryloxyd und tripalmitinsaurem Glyceryloxyd, nebst geringen Mengen tristearinsauren Glyceryloxyds. (Eine Physetölsäure existirt nicht, sondern ist ein Gemenge gleicher Aequivalente Elaïnsäure und Palmitinsäure).

Procentisches Verhältniss der einzelnen Bestandtheile:

Palmitinsäure*)	25,511
Elaïnsäure	68,574
Glyceryloxyd	5,915
	100,000.

2) Die Basis der Fettsäuren ist Glycerin, mithin die gewöhnliche der anderen Fette, und keineswegs das von Winckler**) darin angenommene Propyloxyd.

3) Ausserdem enthält dieser Thran Spuren von Ammoniak, Trimethylamin, Essigsäure und Buttersäure.

4) Ferner eine noch nicht näher untersuchte flüchtige Säure, welche sich durch penetranten Fischgeruch auszeichnet.

5) Sein Jodgehalt beträgt 0,015 Proc.

Die frühern Bestimmungen des Jods im Leberthran:

Riegel fand im

Hellblanken Thran	0,0327	Proc.	Jod
Braunblanken Thran	0,0350	„	„
Braunen Thran	0,0350	„	„
Rochenleberthran	0,0382	„	„
ditto	0,0392	„	„

*) Incl. etwas Stearinsäure.

**) Jahrb. für pract. Pharm. XXV. 112.

Girardin und Preisser fanden

im Rochenthran	0,0008	Proc. Jod
im Kabliauthran	0,0007	„ „

L. v. Santen erhielt aus

Braunblankem Thran	0,00065	„ „
Dunkelbraunem Thran	0,00043	„ „
Neufoundländer Thran	0,00032	„ „
Hellblankem oder weissen Thran	0,00022	„ „

6) Die äussere Beschaffenheit dieses Thrans und seine neutrale Reaction deuten auf grosse Sorgfalt, welche bei seiner Fabrikation beobachtet wird.

7) Die schon bei + 6° beginnende Ausscheidung von festem Fett unterscheidet den Labradorleberthran allerdings von dem gewöhnlichen Norwegischen; aus diesem Umstande aber für alleinige Zulassung des letzteren in der medicinischen Praxis Capital schlagen zu wollen, wäre mindestens sonderbar. Noch sonderbarer muss aber die Behauptung*) erscheinen, dass hier eine Verfälschung mit Stearin vorliege. *H. L.*

Unterschied des geraspelten Hirschhorns**) von den geraspelten Knochen und annähernd quantitativer Nachweis der letzteren im käuflichen Cornu Cervi raspatum seu tornatum des Handels;

von Julius Müller, Apotheker in Breslau.

Angeregt durch den so bedeutenden Verbrauch von Cornu Cervi zur Bereitung des in der Allerheiligen Hospital-Apotheke zu Breslau so begehrten Kinderthee's (einer Mischung von Cornu Cervi raspatum, Radix Glycyrrhizae concisa und Cinnamomum acutum contusum), und geleitet von der morali-

---

*) Henkel im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. XXX. H. 4.

**) In dieser Arbeit bezeichne ich mit dem Namen Hirschhorn das wirkliche, mit dem Namen Cornu Cervi die Handelswaare.

schen Ueberzeugung, dass die im Ganzen doch seltenen Hirsche nimmermehr alles im Handel unter dem Namen Cornu Cervi verum vorkommende Material liefern können, stellte ich es mir zur Aufgabe, einen Unterschied zwischen Hirschhorn und Knochen, ja womöglich eine quantitative Bestimmung der letztern im Hirschhorn aufzufinden.

Irgend welche Arbeit über diesen Gegenstand konnte ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur nicht finden. — Ich ergriff zuerst das Mikroskop, musste aber bald zu der Ueberzeugung kommen, dass dies Instrument hier nicht anwendbar, einmal der Schwierigkeit wegen ein gutes Präparat herzustellen, zum anderen Male wegen des mannigfaltigen Baues der verschiedenen Knochen und der zu wenig charakteristischen Bilder im Allgemeinen. Nur eines habe ich als erwähnenswerth beobachtet. Bisweilen fand ich im gestossenen, entschieden aus reinen Knochen bestehenden, aber doch unter dem Namen Cornu Cervi verum Gekauften durch das Mikroskop deutlich erkennbare Blutkörperchen, eine Erscheinung, die ich nie bei reinem, von mir selbst zerkleinerten Hirschhorn gesehen habe.

Besser als das Mikroskop ist hier jedenfalls das blosse Auge. Da nämlich nur die verhältnissmässig sehr dünne äussere Schicht des Hirschhorns weiss und dicht, der viel bedeutendere Kern dagegen sehr porös und grau ist, so kann man von vornherein das jetzt meist blendend weisse, dichte, in langen Drehspähnen vorkommende Cornu Cervi als aus blossen Knochen bereitet bezeichnen. Ich beziehe mein Cornu Cervi aus Dresden, habe von dort die Versicherung erhalten, dass für mich die bei den grossen Drehbänken abfallenden wirklichen Hirschhornspähne gesammelt werden, muss natürlich in Folge dessen einen höheren Preis zahlen, als er sonst gebräuchlich ist; trotz dessen aber konnte ich stets nach angeführten Zeichen eine nicht unbedeutende Menge Knochenspähne herausfinden und beobachtete auch in diesem Material mit Hilfe des Mikroskops Blutkörperchen.

Was nun den chemischen Theil betrifft, so ist von vornherein festzuhalten, dass das Hirschhorn, abweichend von dem

unter dem Namen Horn gewöhnlich bezeichneten Schwefel enthaltenden Körper, eine den Knochen sehr ähnliche und aus denselben Substanzen bestehende Masse ist. Nach meiner Analyse besteht das bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknete Hirschhorn aus

50,02 %	dreibasisch phosphorsaur. Kalk mit wenig Fluorcalcium
2,00 %	phosphorsaurer Magnesia
6,15 %	kohlensauren Kalk
41,744 %	organischer Substanz,

wogegen nach einer Analyse von Berzelius z. B. die Zusammensetzung des Ochsenknochens ist:

57,35 %	dreibasisch phosphors. Kalk mit wenig Fluorcalcium
2,05 %	phosphorsaure Magnesia
3,85 %	kohlensaurer Kalk
33,30 %	organische Substanz
3,45 %	Natron mit sehr wenig Kochsalz.

Selbstverständlich fiel mir hier sofort der erhebliche Unterschied betreffs der organischen Substanz ins Auge. Ich glühte im Platintiegel wiederholt Hirschhorn und fand ziemlich constant einen Gewichtsverlust von 44,4 %, im Einklang mit meiner obigen Analyse, da beim Glühen ausser der organischen Substanz ja noch die Kohlensäure vom kohlensauren Kalk sich trennt. Nicht so gleich blieb sich der Gewichtsverlust beim Glühen der Knochen; er schwankte zwischen 35 — 38,5 % und stellt sich im Vergleich mit letzter Zahl der Unterschied des Gewichtsverlustes bei den Knochen und dem Hirschorn zu unbedeutend heraus. — Ein dagegen wesentlicher und namentlich als leichtes Nährmittel sehr ins Gewicht fallender Unterschied liegt im Stickstoffgehalt. Das Hirschhorn ergab mir im Mittel von 3 Analysen 6,455 % Stickstoff, wogegen ich in den Knochen nur 3,50 % Stickstoff fand. — Da nun aber eine Stickstoffanalyse zu den umständlicheren und einen Verbrennungsapparat voraussetzenden chemischen Arbeiten gehört, dieser selbst aber doch den wenigsten Apothekern zur Disposition steht, so prüfte ich weiter.

Es wurden grössere gleiche Mengen geraspelte Knochen und Hirschhorn eine Stunde lang mit Wasser gekocht und die Leimlösungen abfiltrirt. Während des Kochens selbst trat bei den Knochen der deutliche Geruch nach schlechter Tafelbouillon auf, eine Erscheinung, die ich auch oft bei dem im Handel vorkommenden Cornu Cervi beobachtete. Das Hirschhorn zeigte beim Kochen den eigenthümlichen Geruch, den man in Horndrechslerwerkstätten antrifft. — Beide Leimlösungen zeigten leider nur zu übereinstimmende Reactionen: Sie gelatinirten beide beim Erkalten; mittelst absoluten Alkohols wurde aus beiden eine harzähnliche zusammenklebende Masse gefällt; in der Knochenleimlösung erschien dieselbe unbedeutender als in der des Hirschhorns; basisches, sowie normales essigsaures Bleioxyd verursachten in beiden keine Fällung, ebenso indifferent verhielten sie sich gegen Quecksilberchlorid und salpetersaure Silberlösung; Gerbstoff gab in beiden selbstverständlich bedeutende Niederschläge und zwar war der im Hirschhornleim entstandene weisser als der in Knochenleim gefallene. Es ergab sich hieraus als bemerkenswerth also nur der beim Kochen der Knochen auftretende Tafelbouillongeruch; in der That trat derselbe bei dem oben schon erwähnten als echtes Hirschhorn aus Dresden gekauften Cornu Cervi raspatum auf.

Wie nun schon erwähnt, war mir aufgefallen, dass die aus gleichen Mengen Knochen erhaltene Leimlösung mit absolutem Alkohol einen augenscheinlich geringeren Niederschlag gab, als die in Betreff des angewandten Hirschhorns ebenso concentrirte Hirschhornleimlösung. Ich suchte den Grund davon in der verschiedenen Abgabe der Knochen und der des Hirschhorns beim Kochen mit Wasser. Zu wiederholten Malen wurden 2 Grm. stets gleich zerkleinerten, vorher bei 100^0 getrockneten Hirschhorns (ich schlug das Hirschhorn durch das feine Speciessieb und entfernte hierauf das Pulver) mit Wasser eine Stunde lang unter Ersetzen des verdampften Wassers gekocht, dann auf zwei ineinander gesteckte gleich schwere Filter gebracht, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Das das Hirsch-

horn enthaltende Filter aus dem nun leeren herausgenommen, zeigte sich bei der ersten Operation um 1,712 Gr., bei der zweiten um 1,710 Gr. und bei der dritten um 1,714 Grm. schwerer als das leere. Es hatten die Hirschhornspähne also beim Kochen mit Wasser einmal 0,288 Grm., das zweite Mal 0,290 Grm., das dritte Mal 0,286 an Gewicht verloren; im Mittel also von 2 Grm. 0,288, das wäre nach Procenten 14,4 % an das Wasser abgegeben.

Derselbe Versuch auf gleiche Weise mit gleichen Mengen vorher getrockneter Knochen ausgeführt, ergab so schön übereinstimmende Resultate nicht; der Gewichtsverlust war aber doch nie unter 5 % und nie über 6 %, mindestens also um 8,4 % geringer als der beim Kochen des Hirschhorns gefundene.

Ich verschaffte mir nun aus den verschiedenen Handlungen Breslau's Proben von Cornu Cervi tornatum verum; sie waren im Aeusseren alle völlig gleich, blendend weiss, lang gedreht, und dicht, sicher also sämmtlich aus Knochen gefertigt. Bei meiner Frage, woher jeder Einzelne diese Drogue bezöge, erhielt ich die gleichlautende Antwort, dass es eigentlich nur eine Quelle dafür gebe und zwar bei C. F. Cyriax u. Comp. in Gotha. — Ich zerkleinerte diese Proben und kochte von jeder 2 Grm. eine Stunde lang mit Wasser, sie hatten sämmtlich an Gewicht fast völlig übereinstimmend um 0,104 Grm., das ist um 5,2 %, abgenommen. Die Gewichtsdifferenz beim Kochen der Knochen — 5,2 % und der des Hirschhorns 14,4 % — lag also hier bei 9,2 %.

Sofort glaubte ich von dieser bedeutenden Differenz Nutzen ziehen zu können und in der That erhielt ich die schönsten Resultate: Ich kochte 2 Grm. eines Gemisches von 1 Grm. des erwähnten Cornu Cervi tornatum verum und 1 Grm. reinen Hirschhorns auf oben angegebene Weise; der Gewichtsverlust war 0,196 Grm., nach Procenten also 9,8 %, das ist um 4,6 % mehr als bei reinen Knochen. Hält man fest, dass die Differenz 9,2 reinem Hirschhorn entspricht, so ergiebt sich der Ansatz

$$9,2 : 100 = 4,6 : 50$$

von selbst. Der Versuch also hat gezeigt, dass meine Mischung wirklich aus 50 Theilen Knochen und 50 Theilen Hirschhorn d. i. aus gleichen Mengen bestand. — Ein zweites Mal mischte ich 0,5 Grm. Cornu Cervi tornatum verum mit 1,5 Grm. reinem Hirschhorn und kochte ebenfalls genau wie angegeben; der Gewichtsverlust betrug 0,243 Grm., nach Procenten also 12,15% d. i. um 6,95% mehr als bei reinen Knochen; die Differenz von 9,2 entspricht wirklichem Hirschhorn; es bestand also nach dem Ansatz

$$9{,}2 : 100 = 6{,}95 : 75{,}54$$

das Gemisch aus 75,54 statt 75 Theilen Hirschhorn und aus 24,46 statt 25 Theilen Knochen. Die gefundenen Zahlen stimmen also mit den berechneten gut überein.

Dieses Resultat auf eine practische Prüfung übertragend, würde ich, da es wohl besser ist, dem Droguisten lieber etwas zu viel, als zu wenig Hirschhorn in einem wirkliches Hirschhorn enthaltenden Cornu Cervi durch den Versuch zu beweisen, vorschlagen, als Abgabe der Knochen an kochendes Wasser 6% und der des Hirschhorns 14% festzuhalten. Die Differenz wäre also 8 und man hätte, um gekauftes Cornu Cervi zu prüfen, nur nöthig, 2 Grm. durch das feine Speciessieb geschlagenes, vom Pulver befreites und bei 100° ausgetrocknetes Material eine Stunde lang mit Wasser zu kochen, durch zwei gleich schwere ineinander gesteckte Filter zu filtriren, mit heissem Wasser gut auszuwaschen, zu trocknen, die Filter auseinander zu nehmen, und das Mehrgewicht des die Substanz enthaltenden Filters zu bestimmen. Die Differenz dieses Gewichtes und der in Arbeit genommenen 2 Grm. giebt die Gewichtsabnahme. Beträgt dieselbe nicht über 6%, so ist gar kein Hirschhorn in dem fraglichen Cornu Cervi; das Mehr über 6% ist die Zahl, mit der man einfach nach dem Ansatz

$$8 : 100 = \text{die gefundene Zahl} : x$$

den Procentgehalt an wirklichem Hirschhorn bestimmt. Das Dresdener, mir als reines Hirschhorn geschickte Cornu Cervi gab an Wasser 12,35% ab, das ist um 6,35% mehr als beim Kochen blosser Knochen.

Nach dem Ansatz

$$8 : 100 = 6,35 : 79,375$$

besteht dies Cornu Cervi aus 79,375 Theilen Hirschhorn und 20,625 Theilen Knochen.

Diese Methode bietet mithin eine leicht ausführbare, annähernd richtige Resultate liefernde Art und Weise, Cornu Cervi zu prüfen und annähernd quantitativ zu bestimmen.

Stelle ich am Schluss noch in Kurzem die Resultate meiner Arbeit zusammen, so geht daraus hervor, dass reines Hirschhorn nur im Ausnahmefalle zu beschaffen, das im Handel unter dem Namen Cornu Cervi raspatum seu tornatum verum Vorkommende aber nichts als Knochen ist; eine in sofern zu beklagende Thatsache, als einmal im Stickstoffgehalt zwischen Hirschhorn = 6,455 und den Knochen 3,5, das zweite Mal in der Abgabe von Leim an Wasser ein wesentlicher Unterschied liegt, dass also die Abkochung von Hirschhorn einen mindestens doppelten Werth besitzt als die der Knochen.

Endlich will ich noch eine Beobachtung mittheilen, die ich entgegengesetzt der Angabe vieler Lehrbücher gemacht. Es heisst in denselben gewöhnlich, dass beim Kochen der Knochen mit Wasser die Leimlösung die Eigenschaft habe, etwas phosphorsauren Kalk zu lösen; ich habe dies nie bemerkt; die Lösungen waren stets frei von Phosphorsäure.

Breslau, den 21. September 1869.

Gerichtliche Analyse eines verfälschten Guano;

von Theodor Pusch, Apotheker in Dessau.

Vor circa einem Jahre wurde mir in Folge einer Klage der Handlung O. u. Co. in H. gegen den Schiffer W. B. in N. wegen Verfälschung einer demselben zum Transport übergebenen Partie Guano von 1088 Sack = 1482 Ctr. 46 Pf. mit Sand etc., Seitens des hiesigen Kreisgerichts der Auftrag: in den Speichern eines hiesigen Speditionsgeschäfts Proben des fraglichen Guanos zu entnehmen und festzustellen:

a) wie weit derselbe überhaupt durch Zusatz fremdartiger Stoffe gefälscht sei,

b) wie viel von demselben demnach gänzlich fehle,

c) in wie weit der jetzt vorhandene, gefälschte Guano einen Minderwerth gegen den übergebenen guten und unverfälschten habe.

Bei der zunächst angestellten Besichtigung der Guanosäcke zeigte sich ein Theil schlecht verschlossen, ein anderer Theil anscheinend feucht. Sowohl die schlecht verschlossenen, sowie die anscheinend feuchten Säcke wurden ausgesondert; die Zahl der ersteren betrug 31, die der letzteren 201 Sack. Nun wurden von den schlecht verschlossenen Säcken 3 Stück entleert, sorgfältig durcheinander gemischt und Probe gezogen; dasselbe geschah mit 20 Sack aus der Zahl der anscheinend feuchten. Aus der noch übrigen Zahl von 856 Säcken wurden 30 Stück hier und dort herausgegriffen und durch Gegeneinanderschippen gemengt und ebenfalls eine Probe entnommen. Bei dem Mischen des Inhalts dieser 30 Sack fielen allen Anwesenden knollenartig zusammengebackene Stücke auf, die sich mit der übrigen Guanomasse nicht gehörig mischen wollten; sie wurden ebenfalls ausgesondert und aus ihnen eine besondere Probe entnommen. Tags darauf gesellte sich zu diesen 4 Proben noch eine fünfte, indem mir von Seiten des Kreisgerichts, die den Normalguano enthaltende Büchse, welche mit den Siegeln der Handlung und des Schiffers versehen, dem Speditionsgeschäft direct zugegangen war, eingehändigt wurde.

Bevor ich zur Untersuchung schritt, mischte ich eine jede der 5 Proben aufs Genaueste durcheinander. Dabei fiel mir auf, dass die Probe aus 30 Sack, die Knollen aus ebendenselben und die Probe aus 3 Sack viel Steinchen enthielten, von denen einige 1 Grm. und mehr wogen, während die Probe aus 20 Sack und der Normalguano sich unter dem Pistill gleichmässig anfühlten. Die Steinchen jeder Probe wurden gestossen derselben untergemischt, um ein ganz gleichmässiges Untersuchungsobject zu erlangen.

Die chemische Untersuchung.

1) Feuchtigkeitsbestimmung.

Es wurden von jeder Guanoprobe 5 Grm. abgewogen und im bedeckten Porzellanschälchen einer Temperatur von unter 80° C. so lange ausgesetzt, bis nach dem Erkalten im Trockenapparat 3 Wägungen ein gleiches Gewichtsresultat lieferten; dieser Versuch wurde per Probe dreimal unternommen und das Mittel gezogen. Die Differenz gab den Feuchtigkeitsgehalt und zwar:

1)	für den Normalguano	14,6 Proc.
2)	„ die Probe aus 20 Sack	14,6 „
3)	„ „ „ „ 30 „	15,0 „
4)	„ die Knollen do	15,6 „
5)	„ die Probe aus 3 „	14,8 „

2) Bestimmung der organischen verbrennlichen Stoffe.

Wieder 5 Grm. jeder Probe wurden im Platintiegel so lange geglüht, bis nach dem Abkühlen im Trockenapparate keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Der Gewichtsverlust betrug im Mittel von 3 Versuchen per Probe nach Abzug der Feuchtigkeitsprocente:

1)	beim Normalguano	52,8 Proc.
2)	bei der Probe aus 20 Sack	52,4 „
3)	„ „ „ „ 30 „	48,4 „
4)	„ „ Knollen do	43,0 „
5)	„ „ Probe aus 3 „	45,2 „

3) Bestimmung des Aschenrückstandes.

Der sub 2 erhaltene Glührückstand wog im Mittel von 3 Versuchen per Probe:

1)	vom Normalguano	32,6 Proc.
2)	von der Probe aus 20 Sack	33,0 „
3)	„ „ „ „ 30 „	36,6 „
4)	„ „ Kollen do	41,4 „
5)	„ „ Probe „ 3 „	40,0 „

4) Bestimmung der unlöslichen Aschenbestandtheile.

Der sub 2 erhaltene Aschenrückstand wurde mit destillirtem Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugefügt wurde, digerirt, dann filtrirt und so lange mit destill. Wasser gewaschen, bis ein auf dem Platinblech verdampfter Tropfen keinen Rückstand hinterliess. Der Rückstand aber wurde mit dem Filter getrocknet und geglüht. Er betrug im Mittel von 3 Versuchen per Probe:

1) vom Normalguano	4,6 Proc.
2) von der Probe von 20 Sack	5,0 „
3) „ „ „ „ 30 „	10,2 „
4) „ „ Knollen do	16,4 „
5) „ „ Probe aus 3 „	15,8 „

Aus der Differenz zwischen dem sub 2 und 4 erhaltenen Aschenrückstand wurden

5) die löslichen Aschenbestandtheile

berechnet und betrugen dieselben:

1) für den Normalguano	28,0 Proc.
2) „ die Probe aus 20 Sack	28,0 „
3) „ „ „ „ 30 „	26,4 „
4) „ „ Knollen do	25,0 „
5) „ „ Probe „ 3 „	24,2 „

6) Bestimmung der phosphorsauren Erden.

5 Grm. von jeder Guanoprobe wurden mit kohlensaurem Natron und Salpeter gemischt und geglüht; der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst, im Wasserbade zur Trockne verdampft; mit Chlorwasserstoffsäure haltigem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak der phosphorsaure Kalk niedergeschlagen, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es ergaben sich im Mittel von 3 Versuchen per Probe:

1) vom Normalguano	20,2 Proc.
2) von der Probe aus 20 Sack	20,0 „
3) „ „ „ „ 30 „	19,0 „
4) „ „ Knollen do	17,8 „
5) „ „ Probe „ 3 „	17,9 „

7) Der Stickstoff wurde durch Ueberführung in Ammoniak, nach Varrentrapp und Will bestimmt.

Von jeder Guanoprobe wurden 2 Grm. mit Hülfe eines Drahtes in der Verbrennungsröhre selbst gemischt, dann dieselbe in die Eisenhülse gesteckt, in den Verbrennungsofen geschoben und mit dem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat verbunden, welcher eine abgemessene Quantität Normal-Schwefelsäure enthielt. Nachdem die Verbrennung beendet und das noch im Apparat enthaltene Ammoniak durch Einsaugen von Luft aus demselben hinausgetrieben und von der Schwefelsäure aufgenommen war, wurde diese aus dem Kugelapparat in ein Becherglas entleert, dieser wiederholt mit Wasser nachgespült und die überschüssige Säure mit reiner Aetznatronlösung von bekannter Stärke ermittelt und aus dem Ammoniak der Stickstoff berechnet. Ich fand im Mittel von 2 Versuchen:

1) Im Normalguano	13,2 Proc.
2) In der Probe von 20 Sack	13,1 „
3) „ „ „ „ 30 „	11,8 „
4) „ „ Knollen do	9,7 „
5) „ „ Probe „ 3 „	10,2 „

Uebersichtliche Zusammenstellung der Resultate der Analysen der 5 Guano-Proben:

	Normal-guano	20 Sack	30 Sack	Knollen	3 Sack
1. Feuchtigkeit	14,6 %	14,6 %	15,0 %	15,6 %	14,8 %
2. Organ. verbr. Stoffe	52,8 „	52,4 „	48,4 „	43,0 „	45,2 „
3. Aschenrückstand	32,6 „	33,0 „	36,6 „	41,4 „	40,0 „
4. Unl. Aschenbestdth.	4,6 „	5,0 „	10,2 „	16,4 „	15,8 „
5. Lösl. „	28,0 „	28,0 „	26,4 „	25,0 „	24,2 „
6. Phosphors. Erden	20,2 „	20,0 „	19,0 „	17,8 „	17,9 „
7. Stickstoff	13,2 „	13,1 „	11,8 „	9,7 „	10,2 „

Aus dieser Zusammenstellung und der Vergleichung der 4 fragl. Proben mit dem Normalguano kam ich zur Ueberzeu-

gung, dass die Probe aus 20 Sack resp. die 20 Sack selbst und die von ihnen repräsentirte Quantität von 201 Sack = 286 Cntr. 12 Pf. ganz unverdächtig war und mit dem Normalguano bis auf unbedeutende Differenz übereinstimmte; ferner, dass in Betreff des Feuchtigkeitsgehalts keinerlei Verdacht einer absichtlichen Benetzung zu hegen war, da ein guter Guano, erfahrungsgemäss bis 18 Proc. Feuchtigkeit enthalten kann. Dagegen ist die Menge der unlöslichen Aschenbestandtheile in den nun noch übrigen fraglichen 3 Proben sehr verdächtig. Nach der vorliegenden Zusammenstellung der analytischen Resultate hinterliess die Probe aus 30 Sack 10,2 Proc., die Knollenprobe 16,4 Proc. und die aus 3 Sack 15,8 Proc. unlösliche Aschenbestandtheile, während der Normalguano nur 4,6 Proc. und die Probe aus 20 Sack nur 5 Proc. zurückliessen. Der Rückstand dieser beiden letzten sah im unausgelaugten Zustande weisslich, im ausgelaugten weiss aus und war reiner Sand, während er bei den 3 ersten Proben bräunlich gelb, nach dem Auslaugen braunroth aussah und aus Sand und Thon bestand. Es liess sich die mir gestellte Frage a.,(siehe vorn) bestimmt dahin beantworten: dass der Guano durch Sand und Thon verfälscht sei. Das „Wie weit“ der Frage beantwortet sich durch das Resultat der quantitativen Analyse. Es ergaben die 30 Sack und die Knollen aus denselben im Mittel der Resultate von 3 und 4 um 8,7 Proc. mehr unlösliche Aschenbestandtheile als der Normalguano, nach folgender Berechnung:

Unlösl. Aschenbestandtheile aus 30 Sack: 10,2 Proc.
„ „ „ Knollen: 16,4 „

$$\frac{26,6}{2} = 13,3.$$

Im Mittel also: 13,3 Proc., wovon als unlöslicher Aschenbestand des Normalguano 4,6 Proc. abzuziehen sind und demnach 8,7 Proc. übernormaler unlösl. Aschenrückstand überbleiben. Die Probe aus 3 Sack ergab 15,8 Proc. also, nach Abzug der 4,6 Proc. des Normalguano, einen Ueberschuss von 11,2 Proc.

Da die Probe aus 20 Sack, welche 201 Sack = 286 Cntr. 12 Pf. repräsentiren, sich, nach der quantitativen Untersuchung, als mit dem Normalguano fast ganz übereinstimmend gezeigt, so sind diese als unverfälscht zu betrachten und dürfte nur, — wenn man sich damit begnügt, den übernormalen unlöslichen Aschenrückstand als alleiniges verfälschendes Mittel zu betrachten — die Ermittlung der Durchschnittsprocente der die 887 Sack = 1208 Cntr. 58 Pf. repräsentirenden Proben von den 30 Sack, den Knollen und 3 Sack in unlöslichen Aschenbestandtheilen vorzunehmen sein.

Probe aus 30 Sack und Knollen	8,7 Proc.
„ „ 3 „ „ „	11,2 „
	$\frac{19{,}9 \text{ Proc.}}{2} = 9{,}9,$

also im Mittel 9,9 Proc. Demnach enthielte jeder Centner Guano ziemlich 10 Pfund verfälschenden Thon und Sand und würden dem Gesammtgewicht von 1482 Cntr. 46 Pf. — 119 Cntr. 64 Pf. fehlen, wodurch sich auch die Frage b. beantwortet.

Die Frage c. „in wieweit der jetzt vorhandene Guano einen Minderwerth gegen den übergebenen guten und unverfälschten hat,“ erledigt sich durch einfache Berechnung. Der Guano war für $4^2/_3$ Thlr. per Cntr. verkauft, sein Bruttogewicht war mit dem in der Rechnung angegebenen übereinstimmend. Nun waren nach vorhergehender Berechnung aus den 887 Sack = 1208 Cntr. 58 Pf. — 119 Cntr. 64 Pf. entwendet und dafür Sand und Thon zugemischt worden. Die fehlenden 119 Cntr. 64 Pf. kosten à Cntr. $4^2/_3$ Thlr. gerechnet 558 Thlr. 9 Sgr. 8 Pf. und wäre daher der Guano um so viel weniger werth.

Diese Berechnung, die sich darauf gründet, den übernormalen unlöslichen Aschenrückstand als das alleinige Kennzeichen der Verfälschung anzusehen, scheint mir in diesem Falle nicht ausreichend. Denn wenn man annimmt, dass der verfälschte Guano mit soviel Sand und Thon versetzt ist, als nöthig war, um das Gewicht des Entwendeten wieder zu

ersetzen, so müsste das Verhältniss des Stickstoff zu den verbrennlichen organischen Substanzen dasselbe geblieben sein wie im Normalguano, während es in der That um durchschnittlich 3,5 Proc. höher ist. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass der Fälscher mit dem Sand und Thon zugleich eine Partie Erde mit seinem Spaten mitgegriffen haben wird, Erde, die pflanzliche, stickstofffreie Verwesungsüberreste enthielt, welche letztere wohl den procentischen Gehalt der organ. verbrennlichen Stoffe mehrten, an denen aber der geringere Stickstoffgehalt zum Verräther wurde.

Um nun den wirklichen Werth des verfälschten Guano auf eine gründlichere Art zu ermitteln, bediente ich mich einer vor mehren Jahren von Hager vorgeschlagenen, mir sehr practisch erscheinenden Art der Berechnung. Sie gründet sich darauf, dass man den wesentlichen Bestandtheilen des Guano:

1) den organischen verbrennlichen Stoffen und in diesen
2) dem Stickstoff,
3) den löslichen Aschenbestandtheilen und in diesen
4) den phosphorsauren Erden, nach dem Verhältniss, wie sie in einem normal guten Guano enthalten sind, ersteren $^3/_4$, letzteren $^1/_4$ des Guanowerthes zuschreibt.

Berechnet man die organ. verbrennl. Stoffe und den Stickstoff, so geschieht es mit je $^3/_4$ und ebenso wenn man die lösl. Aschenbestandtheile und die phosphorsauren Erden berechnet, so geschieht dies mit je $^1/_4$. Natürlich muss, nach dem Addiren, die Summe halbirt werden. Wenn diese Berechnung auf den vorliegenden Normalguano angewendet wird, so geschieht es folgend:

Es sind gefunden in 100 Pf. Normalguano:

1) Organische verbrennl. Stoffe	52,8 Pf.
2) Darin an Stickstoff	13,2 „
3) Lösliche Aschenbestandtheile	28,0 „
4) Darin phosphorsaure Erden	20,2 „

Nr. 1. und 2. beanspruchen $^3/_4$, also 3 Thlr. 15 Sgr. Nr. 3 und 4 $^1/_4$ des Werthes also 1 Thlr. 5 Sgr. 1. Wenn

52,8 Pf. organ. verbrennl. Stoffe 3 Thlr. 15 Sgr. kosten, so kostet 1 Pf. = 1,98 Sgr.

2. Wenn 13,2 Pf. Stickstoff 3 Thlr. 15 Sgr. kosten, so kostet 1 Pf. = 7,95 Sgr.

3. Wenn 28 Pf. lösliche Aschenbestandtheile 1 Thlr. 5 Sgr. kosten, so kostet 1 Pf. = 1,25 Sgr.

4. Wenn 20,2 phosphors. Erden 1 Thlr. 5 Sgr. kosten, so kostet 1 Pf. = 1,73 Sgr.

Mit diesen Pfundwerthen der wesentlichen Bestandtheile des Normalguano multiplicirt man die Pfunde der wesentl. Bestandtheile des fraglichen Guano, halbirt dann die Summe und erhält so den wahren Werth desselben.

Ich hatte in den diversen Proben bekanntlich gefunden, auf 100 Pf. Guano berechnet:

1) organ. verbrennl. Stoffe

in 30 Sack	48,4 Pf.
in den Knollen	43,0 „
in 3 Sack	45,2 „

$$\frac{136{,}6\ \text{Pf.}}{3} = 45{,}5\ \text{Pf. durchschnittl.}$$

2) Stickstoff

in 30 Sack	11,8 Pf.
in den Knollen	9,7 „
in 3 Sack	10,2 „

$$\frac{31{,}7\ \text{Pf.}}{3} = 10{,}5\ \text{Pf. durchschnittl.}$$

3) lösl. Aschenbestandtheile

in 30 Sack	26,4 Pf.
in den Knollen	25,0 „
in 3 Sack	24,2 „

$$\frac{75{,}6\ \text{Pf.}}{3} = 25{,}2\ \text{Pf. durchschnittl.}$$

4) phosphorsaure Erden

in 30 Sack	19,0 Pf.
in den Knollen	17,8 „
in 3 Sack	17,9 „
	54,7 Pf.

$$\frac{54,7 \text{ Pf.}}{3} = 18,2 \text{ Pf. durchschnittl.}$$

1)	45,5 Pf.	mal	1,98 Sgr.	=	90 Sgr.
2)	10,5 „	„	7,95 „	=	$83\frac{1}{2}$ „
3)	25,2 „	„	1,25 „	=	$31\frac{1}{2}$ „
4)	18,2 „	„	1,73 „	=	$31\frac{1}{2}$ „
					$236\frac{1}{2}$ Sgr.

Die Summe halbirt:

$$\frac{236\frac{1}{2}}{2} = 118\frac{1}{4} = 3 \text{ Thlr. } 28\frac{1}{4} \text{ Sgr.}$$

Es beträgt demnach der wahre Werth von 1 Cntr. des gefälschten Guanos 3 Thlr. $28\frac{1}{4}$ Sgr.; verglichen mit dem Werthe des Normalguano = 4 Thlr. 20 Sgr. ist jener also um $21\frac{3}{4}$ Sgr. weniger werth als dieser, was auf die ganze Quantität von 1208 Cntr. 58 Pf. einem Minderwerth von 875 Thlr. 24 Sgr. entspricht.

Pharmaceutische Notizen von Facilides.

a) Als Ersatz für Thierkohle

zum Reinigen gefärbter Flüssigkeiten, benutze ich nachstehendes Präparat. Gut ausgeglühte und trockene Holzkohle wird in Haselnuss grosse Stücken von möglichst gleicher Form gestossen, nachdem alle feineren Theile entfernt, in einem geräumigen Tiegel mit rohem Thieröl (Ol. animale foetid.) stark angefeuchtet, einige Zeit stehen gelassen, hierauf gelinde und steigend stärker erwärmt. Bei einiger Vorsicht und aufgelegtem Drahtnetze, wird die Masse weder überlaufen, noch anbrennen. Hat das anfängliche Aufsteigen nachgelassen, so kann man den Tiegel verschliessen und bis zum Glühen erhitzen, wohl auch eine ganz dünne Schicht von feinge-

stossenem Bolus alb. vorhergeben, die jedoch nicht unbedingt nothwendig. Nach dem Erkalten wird ein gröbliches Pulver dargestellt, dass sich in verschlossenem Gefässe gut hält.

b) Seife für den Defectar.

Nur zu häufig hat man Gelegenheit in Laboratorien und dem Theil der Apotheken, wo mehr oder weniger schmutzige Arbeiten vorgenommen werden müssen, eine empörende Verschwendung von Seife zu beobachten, die lediglich in dem eigentlichen Verkennen der Wirkung der Seife beruhen muss. Die Seife, ein neutrales Salz, zerfällt mit viel Wasser zusammengebracht, in ein saures unlösliches und desshalb fein suspendirtes Salz und eine laugenartige Flüssigkeit. Die Wirkung derselben ist desshalb eine doppelte, eines Theils wirkt das freiwerdende Alkali Fettigkeit lösend, während die Flöckchen von saurem Salz mechanisch wirken. Es ist daher unrichtig, die zu reinigende Fläche dick mit Seife zu überziehen und mit wenig Wasser nachzuspülen, da man rationeller im entgegengesetzten Falle verfährt.

Allein die mechanische Wirkung, die im vorliegenden Falle die in den Vordergrund tretende ist, wird durch die hier und da wohl angewendete grüne Schmierseife mit ihrem freien Alkali, erst recht verfehlt, wesshalb ich mir zum Gebrauche im Laboratorium eine Seife auf folgende Weise darstelle.

Auf den Dampfkessel setze ich 1 Pfd. altes Fett, oder ausrangirte Salbe, an der ein gewissenhafter Apotheker kaum Mangel haben dürfte, mit $^1/_4$ Pfd. Natronlauge von 20^{0}B. und 2 Pfd. Wasser an, lasse es unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis ein Seifenleim gebildet. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so erhitze ich 1 Pfd. Colophon, $^1/_4$ Pfd. Natronlauge von der ersten Stärke und $^1/_4$ Pfd. Wasser über freiem Feuer so lange, bis eine gleichmässige Masse entstanden, rühre diese nun warm in den erst bereiteten warmen Seifenleim, giesse in alte mit Papier ausgeklebte Cigarrenkistchen, rühre in denselben eine viertel Stunde fort und überlasse hierauf der Ruhe.

II. Botanik und Pharmacognosie.

Ueber die physiologische Bedeutung des in den Pflanzen vorkommenden oxalsauren Kalks;

von Dr. phil. Arno Aé.

Alle bis jetzt darüber vorhandenen Ansichten lassen sich dahin zusammenfassen, dass die in den Pflanzen vorkommenden krystallinischen Niederschläge von oxalsaurem Kalk als todte Auswurfsproducte und die sie enthaltenden Zellen als absolut todt zu betrachten seien.

Wie nun die Oxalsäure überhaupt eine merkwürdige Stellung einnimmt, so auch im Leben der Pflanze; welche Rolle ihr dabei jedoch zu Theil wird, dürfte mit Bestimmtheit jetzt noch nicht zu entscheiden sein. Dass sie aber auch in ihrer am häufigsten vorkommenden Verbindung mit Kalk kein todtes Auswurfs- oder Absonderungsproduct im Stoffwechsel der Pflanze ist, werde ich durch einige, längere Zeit von mir fortgesetzte Beobachtungen an perennirenden und einjährigen Pflanzen zeigen.

Wegen der kritischen Beleuchtung der dieses Thema bisher behandelnden Arbeiten, der Entstehung der Oxalsäure in den Pflanzen, sowie meiner eigenen Ansichten dazu, verweise ich auf meine ausführlichere Arbeit in der Regensb. Flora 1869. Nr. 12.

Ich erlaube mir nur, noch eine sehr hübsche Reaction der Krystalldrusen zu erwähnen. — Lässt man nemlich auf dieselben einige Zeit eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol einwirken, wäscht denselben wieder aus und fügt alsbald etwas concentrirte Kalilösung hinzu, so zeigen dieselben,

besonders von ihrer Mitte ausgehend, eine schöne blaugrüne Färbung, vermuthlich in Folge des in ihnen enthaltenen organischen Kerns, welche jedoch mit der bald stattfindenden Lösung verschwindet. Ausserdem zeichnen sich alle Krystalle oxalsauren Kalks von den etwa mit ihnen zu verwechselnden Eiweisskrystallen dadurch aus, dass sie durch das Millon'sche Reagens schwarz (durch stattfindende Zersetzung des Quecksilberoxydulsalzes), letztere aber schmutzig roth werden.

Im Nachfolgenden will ich nun die Versuche anführen, welche mich zu der entgegengesetzten Behauptung brachten, dass die Oxalsäure, und speciell der oxalsaure Kalk, keine Auswurfsproducte sind, sondern dass denselben eine nicht unbedeutende Rolle im Leben der Pflanzen zugesprochen werden muss.

Ich fand nemlich durch mikroskopische Beobachtungen, dass:

1) beim Uebergange der Pflanzen in die Winterruhe, ein Theil der im Herbste in mehrjährigen Pflanzen vorhandenen krystallinischen Niederschläge von oxalsaurem Kalk aus den Blättern in die perennirenden Theile zurückgeführt wird.

Deutlich lässt sich die starke Anhäufung derselben in dem leitenden Gewebe, den Blattnerven und dem Blattstiele, bis in die perennirenden Theile herab, von Zelle zu Zelle verfolgen.

Weiter fand ich dann im darauf folgenden Frühjahre, dass:

2) beim Austreiben der Knospen die in den perennirenden Theilen liegenden krystallinischen Niederschläge wieder Aufnahme durch die Knospen finden.

Ich konnte mich deutlich davon überzeugen, dass die aus den perennirenden Theilen bis in die Knospen führenden Wege in grosser Menge davon enthielten. In ganz auffallender Menge fand eine Ansammlung solcher krystallinischen Niederschläge unmittelbar unter der Anheftungsstelle der Knospen statt; mit Beginn einer lebhafteren Vegetation wurden dieselben jedoch in die Knospen übergeführt und dort

verwerthet. Ich konnte deutlich sehen, dass in den perennirenden Theilen in ganzen Zelllagen, die früher krystallinische Niederschläge enthalten hatten, jetzt, nach deren Wiederlösung und Ueberführung in die Knospen, grosse leere Räume entstanden waren.

In der Originalarbeit folgen nun eine grössere Anzahl systematisch aufgeführter, hauptsächlich den Ampelideen, Cupuliferen, Juglandeen, Pomaceen, Rosaceen und Salicineen entnommener Pflanzen, woraus deutlich zu ersehen ist, was für Krystallformen und in welch' annähernder Menge dieselben im Herbste in die perennirenden Theile niedergelegt und im Frühjahre von den Knospen wieder aufgenommen wurden.

Es wird auffallen, dass bei einigen dieser aufgeführten Pflanzen nicht alle Krystallformen in den Knospen wiedergefunden wurden,' welche im Stamme vorhanden waren, und zwar war dies immer so, dass wohl Drusen, aber nicht Raphiden und andre Krystalle (dem quadratischen und klinorhombischen Systeme angehörend) sichtbar waren. Diese Erscheinung lässt sich recht gut aus dem Grunde erklären, weil den Raphiden und andern Krystallen in Folge ihrer intensiver ausgeprägten Krystallform und desshalb grösseren Cohäsion ihrer einzelnen Theilchen, eine schwerere Löslichkeit als den Drusen zugesprochen werden muss, welche Erklärung mit der zur Zeit der Beobachtung eben erst kurz wieder erwachten, an den verschiedenen Pflanzen sich auch in verschiedener Intensität zeigenden, Vegetation durchaus nicht in Widerspruch steht. Auch ist gewiss die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nach dem Wiederauflösen krystallinischer Niederschläge von der einen Form dieselben bei einer erneuten Krystallisation in einer andern Form erscheinen können, nachdem von Souchay und Lenssen (Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 100. p. 311.) nachgewiesen worden ist, dass auf die Krystallformen des oxalsauren Kalks die Zeitdauer der Krystallisation von entscheidendem Einflusse ist.

Dass bei einigen von den angeführten Pflanzen erst eine verhältnissmässig geringe Menge von Krystallen in den Knospen zu der in dem Stamme liegenden sichtbar war, dass

ich bei einigen Pflanzen wohl Krystalle im Stamme, deren aber noch nicht in den kaum entwickelten Knospen fand, sondern der oxalsaure Kalk in den letzteren nur in Lösung durch das als dafür am besten von mir erkannte, in einer anderen Arbeit ausführlich beschriebene, Reagens, durch Kali, nachweisbar war, zeigt eben nur die verschiedene Intensität des in diesen Pflanzen neuerwachten Lebens.

So habe ich auch bei vielen anderen perennirenden und einjährigen Pflanzen den oxalsauren Kalk nie als krystallinischen Niederschlag, aber stets dessen Vorhandensein in Lösung nachweisen können; selbst in den Knollen der Kartoffel, in vielen Samen, z. B. von Pisum, Phaseolus, Brassica, Nigella, Papaver, Cucumis, Cucurbita, Avena, Hordeum, Triticum etc., gelang es mir, Spuren davon aufzufinden. Auch bei Pinus sylvestris, von dem Holzner sagt, nie oxalsauren Kalk krystallinisch darin gesehen, wohl aber aus Sägespähnen mittelst der von Sanio (A. a. 6. p. 253.) angegebenen Analyse deutliche Oktaëder von oxalsaurem Kalk erhalten zu haben, habe ich im vorigen Herbste sehr schön ausgebildete Krystalle mittelst des Mikroskops gefunden.

Wenn diese Versuche schon zu der Annahme berechtigen, dass Kalk und Oxalsäure nicht, wie bisher meist angenommen wurde, nur werthlose Producte sind, so geschieht dasselbe auch durch meine Beobachtungen über

3) die Wanderung des oxalsauren Kalk's beim Keimen und

4) das Verschwinden desselben bei den im Dunkeln wachsenden Pflanzen.

Ich liess nemlich Samen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris keimen, von jedem die eine Hälfte unter normalen Verhältnissen, die andere in einem völlig dunklen Raum wachsen und beobachtete in den daraus gezogenen Pflanzen das Auftreten der krystallinischen Gebilde, welche ich mittelst der bekannten Reagentien für oxalsauren Kalk erkannte.

Die am 10. Juni 1868 gesteckten Samen keimten in Folge der günstigen Witterung binnen wenig Tagen. — Bei

den am Lichte wachsenden Pflänzchen von Phaseolus, in dessen Samen ich schon früher Spuren von oxalsaurem Kalk nachgewiesen hatte, zeigte sich alsbald nach stattgefundener Keimung in allen Theilen eine beträchtliche Menge davon in Lösung und auch schon 4—5 Tage darnach die ersten Krystalle und zwar zuerst an der Stelle, wo sich Stengel und Wurzel trennen. — Von dieser Stelle ausgehend nahmen nach und nach, sowohl nach oben, als nach unten, die Krystalle immer mehr zu, bis dieselben auch den 1. Juli in den Blättern sichtbar wurden. — Den 6. Juli zeigten sich, ebenfalls an jener vorhin bezeichneten Stelle, einzelne Drusen, die den 15. Juli, ebenfalls sehr vereinzelt, in den Blättern bemerkt wurden. — Trotz sorgfältigen Suchens konnte ich von den letzteren bei späteren Beobachtungen nie wieder bemerken, dieselben waren also wieder in Lösung gegangen; dagegen waren die ersteren in ziemlicher Menge bis zum Absterben und nach demselben erkennbar. Da jedoch bei diesem Absterben die Pflanzen noch ziemlich viel Stärke, Eiweisskörper, Chlorophyll etc. enthielten, so konnte ich aus der Beobachtung der am Lichte wachsenden Pflanzen nur theilweise Nutzen ziehen.

Anders bei den im Finstern wachsenden. Ausser dem bei etiolirten Pflanzen immer sehr intensiven Längenwachsthume war auch in Bezug auf die Entstehung und fortschreitende Vermehrung der Krystalle zu Anfange der Vegetation kein Unterschied von den am Lichte wachsenden Pflanzen bemerkbar. — Wie bei jenen, so traten auch bei diesen in späterer Zeit vereinzelte Drusen auf, welche ebenfalls in einiger Zeit wieder verschwanden. Als jedoch die Vegetation bei diesen Pflanzen ihrem Ende entgegen ging, als Stärke, Chlorophyll, Eiweissstoffe etc. immer mehr schwanden, da zeigte sich auch, dass eine Verminderung der in ziemlicher Menge vorhandenen Krystalle stattfand und zwar geschah dies in der Richtung von oben nach unten, d. h. die Abnahme der Krystalle geschah zuerst in den Blättern und schritt nach abwärts immer weiter fort, also in entgegengesetzter Richtung ihrer

Zunahme. — Bei diesen bis zum 28. Juli völlig abgestorbenen Pflanzen blieben jedoch immer zuletzt in den niederen Stengeltheilen, also denjenigen Stellen, welche am längsten dem Absterben widerstanden und deren unterste weiter oben von mir zugleich als die Bildungs- und erste Ablagerungsstätte der Krystalle bezeichnet wurden, selbst nach dem Absterben derselben eine beträchtliche Menge der Krystalle sichtbar, da natürlich mit dem immer näher heranrückenden Ende jeder Vegetation die zu ihrer Auflösung und Umsetzung nöthige Saftbewegung immer mehr fehlte und die zu ihrer weiteren Verwerthung nöthigen Organe bereits abgestorben waren. — Hier und da waren wohl auch noch einzelne Krystalle in den Blättern und oberen Stengeltheilen zu finden, welche so zu sagen vergessen worden waren, denn bei den unter so abnormen Verhältnissen vegetirenden Pflanzen ist es leicht denkbar, dass einzelne Zellschichten von der allgemeinen Saftbewegung vollständig abgeschnitten werden und in solchen Zellschichten auch noch Stärkekügelchen etc. nachgewiesen werden konnten. — Immer jedoch war bei den so cultivirten Pflanzen die nach dem Absterben zuletzt in den Blättern und obern Stengeltheilen etwa noch sichtbare Menge von krystallinischen Niederschlägen eine verhältnissmässig geringe gegen die bei noch lebhafter Vegetation vorhandene.

Die mit Pisum sativum und auch mit Solanum tuberosum in gleicher Weise angestellten Versuche führten zu demselben Resultate.

Aus diesen letzteren Versuchen lernte ich neben der Bestätigung der schon früher nachgewiesenen Behauptung über die physiologische Bedeutung des oxalsauren Kalkes überdies zweierlei, dass nemlich die Entstehung der Krystalle nicht in den Blättern, wohl aber deren weitere Verwerthung dort stattfindet.

Trotz aufmerksamer Beobachtung konnte ich übrigens bei den Versuchen mit Phaseolus vulgaris, Pisum sativum und Solanum tuberosum nichts von einer gesetzmässigen Anordnung der Krystalle in den Zellen bemerken; nicht allein,

dass ich Krystalle verschiedener Systeme und verschiedener Formen, sondern auch deren Hauptaxen in regelloser Ordnung in unmittelbarer Nähe bei einander fand.

Schliesslich erwähne ich noch eine Arbeit von Dr. Hartig (bot. Zeitg. 1865.). — Derselbe hat eine grössere Zahl von ausdauernden Pflanzen, als Cupuliferen, Pomaceen etc. untersucht und darinnen Krystalle beobachtet, welche er für gerbsauren Kalk erklärt. — Neben mehren, auch dem oxalsauren Kalke eigenen Reactionen kommt er desshalb zu dem Resultate, die Krystalle für gerbsauren Kalk zu erklären, weil denselben die oktaëdrische Form des oxalsauren Kalks fehle. — Auch ich hatte bei meinen Versuchen grösstentheils Gelegenheit, die chemische Natur der Krystalle in den von Dr. Hartig untersuchten Pflanzen näher zu bestimmen, doch überall musste ich sie für oxalsauren und nicht für gerbsauren Kalk halten, wie es denn ja längst von Sanio, Holzner u. A. nachgewiesen ist, dass der oxalsaure Kalk auch in anderen, als oktaëdrischen Formen krystallisirt.

III. Spectroskopie.

Die aus der spectroskopischen Untersuchung sich ergebenden Unterscheidungsmerkmale animalischer und vegetabilischer Farbstoffe;

zusammengestellt von Dr. H. Köhler in Halle.

(Mit Zugrundelegung der Abhandlung: „sur l'application de certaines propriétés optiques des corps à l'analyse chimique des substances minérales et des substances organiques; par M. le Dr. Phipson, membre corresp. de la Société Royale des sciences médicales et naturelles de Bruxelles; mémoire couronné (medaille d'or) au concours de 1867; (II. partie).)

Lässt man Sonnenlicht erst durch eine gefärbte Flüssigkeit und dann durch ein Prisma gehen, so beobachtet man häufig, dass gewisse Farben des Spectrum verblassen, oder durch schwarze Streifen: „Absorptionsstreifen oder Bänder" genannt, ersetzt werden. Da diese Streifen, je nach der Natur der sonst ähnliche physikalische Eigenschaften zeigenden Flüssigkeiten, an differenten Punkten des Sonnenspectrum sichtbar werden, so kann man sie zur Unterscheidung dieser Flüssigkeiten, d. i. zu analytischen Zwecken, verwerthen. So geben z. B. rothe Gläser von ganz übereinstimmender Farbennüance doch nicht selten, wenn Sonnenlicht durch dieselben und durch ein Prisma tritt, ganz verschiedene Spectra, je nachdem, wie Gladstone 1857 experimentell bewies, Lanthan, Didym oder Cerium in minimalen Mengen darin vorhanden sind. Das Didym giebt zwei Absorptionsbänder im Spectrum, das eine nahe bei der Frauenhofer'schen Linie D, und das zweite genau in der Mitte zwischen E und b gelegen; Cer und Lanthan liefern analoge Verän-

derungen, an denen, da sie constant sind und nur den genannten Metallen zukommen, die Gegenwart derselben in zu untersuchenden Flüssigkeiten erkannt werden kann. Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden: Kalium, Natrium, Lithium und Calcium lassen dagegen in den Farben des Sonnenspectrum an für jedes derselben charakteristischen Punkten ein oder zwei hellere Bänder entstehen. Ein solches gelbes Band liefert Na, auf die im Orange des Spectrum belegene Linie D fallend; zwei hellere Streifen lassen dagegen Kalium, Lithium und Calcium hervortreten, und ist für Kalium der Streifen α mit der im Roth belegenen Frauenhofer'schen Linie A congruent, während Streifen β in's Violette, zwischen Linie G und H, fällt; Lithiumstreifen α kommt in der Frauenhofer'schen, im Roth belegenen Linie B und Lithiumstreifen β zwischen den Linien C u. D im Orange des Spectrum zum Vorschein. Das von der Gegenwart des Calcium hervorgerufene Band α endlich liegt ebenfalls im Orange zwischen C und D, und ein Wenig mehr nach Aussen, als das Lithiumband β, während das Calciumband β in das Gelb des Spectrum und etwa in die Mitte zwischen D und E fällt. — Selbstverständlich ist auch von diesem bestimmten Verhalten der betreffenden Körper für ihren analytischen Nachweis Anwendung gemacht worden; für andere Metalle ist dies bisher noch nicht gelungen. — Dagegen sind die durch den Durchgang der Sonnenstrahlen durch gefärbte Gasarten, wie salpetrige Säure, Jod (selbst Wasserdampf) bedingten Veränderungen des Spectrum bekannt, und haben in neuester Zeit Hoppe-Seyler, Stokes und Sorby angefangen, die spectroskopischen Befunde nach dem Durchtritt der vom Prisma in ihre Bestandtheile zerlegten Sonnenstrahlen durch organische Flüssigkeiten genauer zu untersuchen, um von denselben zu analytischen Zwecken Gebrauch zu machen. In einer vielleicht nicht allzu fernliegenden Zeit wird auch die Pharmacie von der Vollendung der Optochemie Nutzen ziehen, indem ihr diese die Mittel, eine grosse Reihe flüssiger, oder in Wasser gelöster fester Körper an der Veränderung, welche die durch dieselben gehenden Sonnenstrahlen im

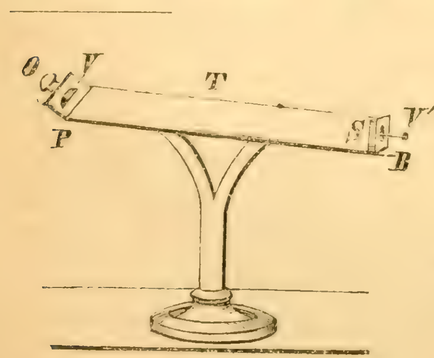
Spectrum erzeugen, von einander zu unterscheiden, an die Hand geben wird.

Auf den ersten Blick könnte es den Anschein gewinnen, als ob die Beschaffung des gegenwärtig noch für einen hohen Preis (30 Thlr. Ref.) von Optikern zu beziehenden spectralanalytischen Apparates, der Anwendung optochemischer Analysen behufs pharmacognostischer Prüfung von Droguen und Präparaten hindernd in den Weg treten werde. Indess ist dem nicht so; denn es genügt, die Sonnenstrahlen durch den Spalt eines Fensterladens, vor welchem das die zu untersuchende Lösung enthaltende Fläschchen angebracht ist, auf eine weisse Fläche fallen zu lassen und letztere mit einem unter 60° dicht vor das Auge gehaltenen Flintglasprisma zu betrachten.

Als wenig kostspielig und für alle Untersuchungen ausreichend, empfiehlt Verf. folgenden kleinen Apparat. Einen vierseitigen, innen geschwärzten, länglichen Kasten (oder eine Röhre) aus Eisenblech versieht man an einem Ende mit einem gleichfalls geschwärzten Ansatze aus demselben Metall, welcher das mittelst einer Schraube stellbare Prisma aufnimmt, und eine Oeffnung, durch welche man hineinschaut, enthält; und bringt an dem anderen, der Lichtquelle zugewandten Ende einen gleichfalls durch Stellschraube enger und weiter zu machenden Spalt, vor welchem so, dass die in die Röhre fallenden Lichtstrahlen dieselbe passiren müssen, eine kleine zur Aufnahme der zu analysirenden Flüssigkeit bestimmte Flasche befestigt ist, an. Die Stellschraube am Ocularende macht es durch geringe Drehung des Prisma's dem Beobachter möglich, das Bild (des Spectrum) genau in den Focus einzustellen; die Blechröhre messe etwa 2″ in der Länge, und der der Lichtquelle („Sonnenlicht oder Gasflamme") zugekehrte Spalte etwa $^1/_2$ Millimeter! Verf. empfiehlt das Tageslicht; hier kommen die Frauenhofer'schen Linien im Spectrum am schönsten zum Vorschein; zum Vergleich des von dem durch die zu prüfende Flüssigkeit fallenden Sonnenlichte erzeugte Spectrum mit dem normalen, lässt Verf. zwei ganz gleiche mit Prisma und Spalt versehene Tuben, wovon

jedoch nur der eine an der dem Lichtquell zugewandten Seite ein die zu analysirende Flüssigkeit enthaltendes Gefäss trägt, an demselben Stativ nebeneinander befestigen. Eine vergleichende Untersuchung beider hierbei resultirenden Spectra wird dadurch wesentlich erleichtert.*) Die zu untersuchenden Flüssigkeiten müssen hinreichend verdünnt in das am Apparate befestigte Glas gebracht, und Schritt für Schritt solange concentrirter gemacht werden, bis die Differenzen des zu Stande kommenden und normalen Spectrum so zu sagen in die Augen springen. Anfänglich — bei hochgradiger Verdünnung — kommt ein nirgends verdunkeltes Spectrum zum Vorschein; allmälig jedoch und in dem Maasse, wie die Flüssigkeit concentrirter wird, verschwimmen einzelne Farben des Spectrum im Nebel und die Absorptionsstreifen werden immer deutlicher; ja es können schliesslich sämmtliche Farben des Spectrum bis auf eine verschwinden. Dies ist von Anfang an der Fall und kann eine Quelle von Beobachtungsfehlern werden, wenn von Vornherein concentrirte Flüssigkeiten untersucht wurden.

Auch der zweite Tubus des vom Verf. beschriebenen Apparates wird an dem der Lichtquelle zugewandten Ende mit einem Flüssigkeiten aufnehmenden Gefässe armirt, wenn Flüssigkeiten von gleicher Farbe und sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung optochemisch analysirt, und die von dem sie passirenden Lichte herrührenden Spectra unter einander verglichen werden sollen. Ein Beispiel hierzu liefert eine Biliverdin- und Chlorophylllösung; beide, wiewohl die eine animalischen, die andere vegetabilischen Ursprungs,



*) Den Apparat des Vrf. macht beistehendes Schema deutlich; es entspricht
T der geschwärzten Blechröhre,
P dem Ansatz, welcher das Prisma enthält;
O der Oeffnung für das Auge,
S dem Spalt am anderen Ende,
B der Klemme für die Flasche und
V u. V' den Stellschrauben für Prisma und Spalt.

besitzen nach Mulder's und Heintz's Analysen eine fast übereinstimmende chemische Zusammensetzung, und gleichen sich in gelöstem Zustande zum Verwechseln. Verf. stellte reines Biliverdin aus Gallensteinen dar; Stokes untersuchte die Lösung spectroskopisch, und Verf. analysirte die Substanz selbst. Er kam zu ähnlichen, jedoch im Sauerstoffgehalte etwas abweichenden Resultaten wie Heintz, und fand, dass sich die Zusammensetzung des Chlorophylls und Biliverdins um die Elemente zweier Aequivalente Kohlensäure unterscheide. Dem entsprechend divergirt auch der spectroskopische Befund. Beim Durchtritt des Lichtes durch alkoholische Chlorophyllsolution resultirt ein dunkler, gut ausgeprägter Absorptionsstreifen im Anfange des Roth's im Spectrum, während bei Anwendung von Biliverdin das Roth zwar verdunkelt (wie in Nebel gehüllt) erscheint, ein Absorptionsstreifen jedoch nicht zu Stande kommt.

Ausserdem ist das Chlorophyll jedoch vor dem Biliverdin dadurch ausgezeichnet, dass es nach der Behandlung mit Säuren 4 Streifen im Spectrum wahrnehmen lässt; zwei davon sind im Roth, einer im Gelb und der vierte im Grün belegen. Ausserdem macht Stokes darauf aufmerksam, dass Chlorophyll roth, Biliverdin dagegen lebhaft grün fluorescirt. Verf. fügt die sehr richtige Bemerkung hinzu, dass selbst, wenn gefärbte, organische Flüssigkeiten genau übereinstimmendes optochemisches Verhalten zeigen sollten, die durch vorhergegangene Behandlung derselben mit Reagentien bewirkten Farbenveränderungen, und der in zweiter Linie hiervon abhängige, veränderte spectralanalytische Befund, (wie an den beim mit Schwefelsäure zersetzten, olivengrün gefärbten und nun 4 Absorptionsstreifen im Spectrum hervorrufenden Chlorophyll ersichtlich ist), als Unterscheidungsmerkmal organischer Körper, Droguen etc., resp. ihrer Lösungen, zu benutzen sein wird. Als optochemische Reagentien in dem angedeuteten Sinne nennt Verf. die Chlorwasserstoff-, Citronen-, und Weinsteinsäure, den Alaun, das schwefelsaure Eisenoxydul, Ammoniakflüssigkeit und Kalilauge.

Von den übrigen Farbstoffen zieht besonders der in seinem optochemischen Verhalten von Hoppe Seyler, Stokes, Narocki, Gwosdew und Falk studirte Blutfarbstoff (Hämoglobin) unsere Aufmerksamkeit auf sich. Da von der spectralanalytischen Untersuchungsmethode bereits von namhaften Chemikern z. B. Herapath, Sonnenschein, für den Blutspurennachweis „in foro“ mit Glück Anwendung gemacht wurde, und es recht wohl vorkommen dürfte, dass, namentlich in kleineren und mittelgrossen Städten, der Apotheker, entweder allein, oder zugleich mit dem Gerichtsarzte, eine derartige Untersuchung vorzunehmen vom Gericht beauftragt werde, so glaubt Ref. den Lesern des Archiv's gegenüber keinen Missgriff zu begehen, indem er, das in dieser Richtung etwas dürftige Original vervollständigend, eine kurze Uebersicht der in neuester Zeit über optochemischen Blutspurennachweis und die Verwerthung der spectralanalytischen Untersuchung des Blutes für gerichtl. Medicin und Toxikologie veröffentlichten Arbeiten, so wie der aus denselben sich ergebenden Resultate, zusammenzustellen versucht. Hoppe Seyler machte zuerst darauf aufmerksam, dass, wenn eine verdünnte Blutlösung in den Spectralapparat eingeschaltet wird, zwischen den Linien D und E zwei im Orangeroth und Grün des Spectrum belegene, dunkele, dem sauerstoffhaltigen Hämoglobin angehörige Absorptionsstreifen sichtbar werden. Werden dem Blute desoxydirende, respect. den Sauerstoff austreibende Substanzen, z. B. Schwefelammon, oder eine Mischung von Eisenvitriol- und Citronensäurelösung (nachdem das Blut schwach ammoniakalisch gemacht worden ist: — Stokes), oder von Zinnchlorür, Weinsteinsäure und Ammoniak (Narocki) zugesetzt, so verschwinden diese Streifen und werden durch einen breiteren Streifen zwischen D und E, vom sauerstofffreien Hämoglobin herrührend, ersetzt. Wird alsdann wieder Sauerstoffgas durch das Blut geleitet, oder letzteres dem ungehinderten Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so erscheinen die ursprünglichen Absorptionsbänder zwischen D und E wieder. Eine Blutmenge von 1—2 Milligramm Gewicht genügt, um

diese Probe anzustellen. Um den darin enthaltenen Blutfarbstoff in Lösung überzuführen, haben Helwig und Falk eine verdünnte Jodkaliumsolution empfohlen. Hat dieselbe allen Farbstoff des als Blutflecken gedeuteten Fleckens aufgenommen, so wird sie in das Gefäss des Spectralapparates gebracht. Treten jetzt die mehrfach bezeichneten Bänder zwischen D und E auf, so wird man — auch, wenn Leben oder Tod des Angeklagten von dem Gutachten des Sachverständigen abhängen — zu dem Ausspruche, dass ein Blutfleck vorliege, berechtigt sein; die weitere Benutzung der Jodkaliumlösung, um aus derselben nach dem Eindampfen, Zusatz von Eisessig und abermaligem Eindampfen die Teichmann'schen Häminkrystalle darzustellen, wird durch die vorhergegangene spectroskopische Untersuchung selbstverständlich nicht beeinträchtigt; vielmehr wird, falls beide Methoden positive Resultate lieferten, das Urtheil des Sachverständigen, welcher gewonnene Häminkrystalle als corp. delicti den Acten beifügen kann, dadurch nur um so sicherer begründet erscheinen.

Von dem Blutspurennachweis nach der soeben geschilderten und dadurch, dass sie auch, wenn fauliges Blut vorliegt, gelingt, im höchsten Grade werthvollen Methode, ist in Criminalfällen bereits mehrfach mit ausgezeichnetem Erfolge Anwendung gemacht worden. Im Jahre 1865 hatte der vor Kurzem verstorbene, berühmte englische Chemiker Herapath eine derartige Untersuchung auszuführen. Gegen das von ihm mit Hilfe des Mikrospectroskop's erlangte Resultat, dass die Lösung der verdächtigen Flecken die beiden Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E auftreten liess, folglich von Blut herrühren müsse, wurde eingewandt, dass eine ammoniakalische Lösung von Cochenille sich ebenso verhalte; Herapath's Ausspruch sonach anzuzweifeln sei. Der weiter gelieferte Beweis, dass Ammoniak so wenig, als Cochenille, in den betreffenden Flecken zu entdecken war, reichte natürlich aus, dem Gutachten Herapath's der Vertheidigung

gegenüber schliesslich doch Geltung zu verschaffen. (*Medical Times and Gazette 1865. March.*).

Auch die Auflösung der Cochenille in Alaun und diejenige des Farbstoffes der Wurzel von Anchusa tinctoria in demselben Menstruum bringen den vom Oxyhämoglobin herrührenden zum Verwechseln ähnlichen Absorptionsstreifen zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E des Spectrum hervor. Doch sind dieselben, wie Sorby nachwies, mehr verwaschen, und nur der bei D gelegene Streifen α derselben gleicht dem des Oxyhämoglobins vollständig. Da sich, hiervon abgesehen, das Spectrum dieser Körper, wenn sie mit den früher bezeichneten optochemischen Reagentien behandelt worden sind, durchaus anders, als das bei Einschaltung von Blut in den Spectralapparat entstehende verhält, so dürften Verwechselungen bei einiger Sorgfalt der Untersuchung wohl zu vermeiden sein.

In noch höherem Maasse gilt dies von dem bei der Spectralanalyse des brasilianischen und Campechen-Holzaufgusses resultirenden Absorptionsstreifen zwischen D und E, welcher höchstens an das Band des sauerstofffreien Hämoglobins erinnern könnte. Jeder Irrthum muss indess schwinden, wenn einige Tropfen kohlensauren und (später) kaustischen Ammoniaks zugegeben werden. In ersterem Falle wird der Absorptionsstreifen deutlicher, während er in letzterem sofort verblasst.

Kann sonach mit Hilfe der Spectralanalyse die Frage, ob eine zu prüfende Flüssigkeit Blutfarbstoff gelöst enthält, oder nicht, mit apodictischer Sicherheit entschieden werden (hiermit soll nicht gesagt sein, dass neben dieser Probe nicht auch der Versuch, Blutkörperchen mikroskopisch nachzuweisen, oder die Teichmann'schen Häminkrystalle darzustellen, gemacht werden müsse), so hat das optochemische Verfahren in neuester Zeit auch dadurch noch wesentlich an Bedeutung gewonnen, dass es ein Mittel, Blutvergiftungen, bei welchen eine chemische Veränderung des Hämoglobins vorliegt, zu erkennen, an die Hand giebt. Die auf diesem Felde bisher gesammelten Erfahrungen sind zwar noch beschränkt;

allein die für die Kohlenoxyd- und Schwefelwasserstoffgas-Vergiftung erlangten Resultate berechtigen zu der Erwartung, dass die Entdeckungen auch auf diesem Gebiete sich rasch folgen werden; namentlich dürften die Blausäure- und Chloroformvergiftung dankbare Untersuchungsobjecte in der genannten Richtung abgeben. Die Erkenntniss der Schwefelwasserstoffvergiftung aus dem Verhalten des in den Spectralapparat gebrachten Blutes beruht auf folgendem Princip.

Wie Rosenthal und Kaufmann fanden, verschwinden, wenn Schwefelwasserstoff (welcher den Sauerstoff austreibt) durch Blut geleitet wird, die vom Oxyhämoglobin herrührenden Absorptionsstreifen zwischen D und E im Spectrum desselben; anfänglich ist gar kein Band, später dasjenige des sauerstofffreien Hämoglobins, und endlich, nachdem der Blutfarbstoff gänzlich zersetzt ist, das zwischen C und D gelegene Band des Hämatins sichtbar. Dieses Verhalten wird für die gerichtsärztliche Diagnose der Schwefelwasserstoffvergiftung ein um so stichhaltigeres Kriterium bilden, als etwas Aehnliches für die übrigen Blutvergiftungen, selbst, wo es a priori zu erwarten war, nicht constatirt werden konnte. Interessant in dieser Hinsicht werden, wiewohl sie zu negativen Resultaten führten, Gwosdew's und Falk's Versuche über das spectroskopische Verhalten des Blutes Erstickter. Durch Setschenow wissen wir, dass dieses Blut sauerstofffrei ist; Gwosdew und Falk schlossen hieraus, dass dasselbe dadurch, dass es keine Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins hervorrufen könne, auf spectralanalytischem Wege von anderem Blute zu unterscheiden, und dieses Resultat für forensische Zwecke zu verwerthen sein werde. Gwosdew tödtete daher Thiere durch Ersticken, indem er sie mit den Schnautzen in Sand vergrub u. s. w., sammelte sofort nach dem Tode das Blut mit Hilfe eines sehr complicirten Apparates und will allerdings in einigen Fällen Abwesenheit der viel erwähnten Absorptionsbänder zwischen D und E beobachtet haben. Da indess Verf. selbst hervorhebt, dass dieser spectroskopische Befund kein constanter sei, so würde das

Verfahren zu forensischen Zwecken, selbst dann nicht zu benutzen sein, wenn Gwosdew's Angaben von späteren Autoren bestätigt worden wären. Dies ist jedoch nicht der Fall, und hat namentlich F. Falk (in Berlin) durch eine jüngst (Prager Vierteljahrsschrift fr. Medic. etc. 1869. 1. Heft p. 40—58.) veröffentlichte Arbeit dargethan, dass das Blut Erstickter als solches auf optochemischem Wege darum nicht zu erkennen sei, weil bei der spectralanalytischen Untersuchung desselben die Streifen des Oxyhämoglobins im Spectrum constant auftreten, oder, mit anderen Worten: „weil Thier, wie Mensch eher am Erstickungstode zu Grunde geht, als aller an das Hämoglobin gebundene und mit den rothen Blutkörperchen im Blute kreisende Sauerstoff verschwunden ist. Bei den von Falk in sehr exacter Weise angestellten Versuchen kam es selbstredend darauf an, das Blut aus dem Herzventrikel erstickter Thiere so in den Spectralapparat überzuführen, dass sich demselben keine Spur aus der Atmosphäre stammenden Sauerstoffs beimischen konnte. Falk construirte hierzu folgenden Apparat. Eine durch Quetschhahn abschliessbare Kautschukkugel ist luftdicht an eine, an beiden Enden etwas verjüngt auslaufende Glasröhre und diese wieder durch eine gleichfalls mit Quetschhahn versehene Gummiröhre an eine zweite Glasröhre von derselben Form wie die erste befestigt. Das andere, verjüngte Ende der Letzteren läuft in einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn, welcher mit der Canüle einer Pravaz'schen Spritze durch luftdichten Verschluss zusammenhängt, aus. Beim Gebrauch werden alle Quetschhähne geöffnet, die Canüle in ein Gefäss mit ausgekochtem, lauwarmem Wasser eingesenkt und durch Compression der sich sofort wieder ausdehnenden Gummikugel der ganze Apparat mit luftfreiem Wasser angefüllt. Jetzt werden die Hähne, mit Ausnahme des mittleren, geschlossen, die Canüle des mit Wasser erfüllten Apparates in die rechte Herzkammer der eben erstickten Thieres eingestochen, sämmtliche Hähne des luftdicht schliessenden Apparates geöffnet und letzterer durch abermalige Compression der

Gummikugel soweit mit durch Wasser verdünntem Blute angefüllt, dass in der zweiten (mit der Canüle communicirenden) Glasröhre kein nicht von Blutsolution eingenommener Raum vorhanden ist. Ist dies geschehen, so werden die Quetschhähne nochmals geschlossen, die Canüle aus dem Herzen entfernt, der Gummiverschluss zwischen Glasröhre I und II dergestalt aufgehoben, dass letztere (mit Blut gefüllt) durch die Hähne beiderseits geschlossen bleibt; die II. Röhre für sich in eine Klemme gespannt und spectralanalytisch untersucht. In allen Fällen, wie gesagt, kamen hierbei die Oxyhämoglobinbänder zum Vorschein, was umsomehr zu bedauern ist, als der Gerichtsarzt und Gerichtschemiker hierdurch in Fällen vermuthlich gewaltsam erfolgten Todes, wo Zeichen der angewandten Gewalt, wie Strangulationsmarke, Nägeleindrücke, Abschülferungen der Haut am Halse etc. fehlen (z. B. beim Ersticken im Bett), und wo ausserdem Waage und Mikroskop bei der Untersuchung des fraglichen Blutes Nichts nachweisen, eines voraussichtlich brauchbaren Mittels, die Veränderung des beim Ersticken sauerstofffrei werdenden Hämoglobin's zu erkennen, verlustig geht. Anderseits ist jedoch auch dieses negative Resultat insofern zu verwerthen, als man, wenn die Bänder zwischen D und E im Spectrum bei der optochemischen Analyse des Blutes — ohne vorherigen Zusatz von Reagentien — vermisst werden, mit einer der Gewissheit sehr nahe stehenden Wahrscheinlichkeit die Todesursache des denatus, von welchem das untersuchte Blut stammt, in Schwefelwasserstoffvergiftung zu suchen berechtigt ist.

Dem bei der Schwefelwasserstoffvergiftung zu beobachtenden Verhalten des Blutes schnurstracks entgegengesetzt ist der Befund bei der Kohlenoxydgasvergiftung; hier bleiben die Absorptionsstreifen zwischen D und E unter Bedingungen, wo sie verschwinden sollten, bestehen. Während nemlich, wie früher bereits angegeben wurde, die eben erwähnten dunklen Bänder im Spectrum, nachdem dem Blute Schwefelammon oder die desoxydirenden Reagentien von Stokes und Narocki zugesetzt worden sind, unter normalen Verhältnissen sofort unsichtbar werden, wird ihre Existenz, wenn

mit Kohlenoxydgas geschwängertes Blut ebenso behandelt wird, durch die bezeichneten chemischen Operationen in keiner Weise beeinträchtigt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Absorptionsstreifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins, welche im Spectrum sichtbar werden, mit denen des Oxyhämoglobins, welche thatsächlich hierbei gar nicht zum Vorschein kommen, congruent sind. Dieses Verhalten ist für das Kohlenoxydgas, welches, ebenso wie Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregas, den an das Hämoglobin gebundenen Sauerstoff austreibt, charakteristisch, und für die gerichtliche Feststellung des Erstickungstodes durch Kohlendunst ein durchaus zuverlässiges Kriterium. Da für die übrigen Blutvergiftungen forensisch zu verwerthende Thatsachen mit gleicher Sicherheit, wie für die durch Schwefelwasserstoff- und Kohlenoxydgas bisher nicht ermittelt worden sind, so können wir, unsere Digression beendend, uns zu der Phipson'schen Originalabhandlung zurückwenden.

Alizarin und Purpurin, welche sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach sehr nahestehen, sind mit Hilfe des Spectroskopes sehr leicht von einander zu unterscheiden. Die drei Absorptionsstreifen des Alizarin's kommen nur, nachdem die Lösung mit Aetzkalilauge versetzt worden ist, zum Vorschein, während sie beim Purpurin gerade in einer angesäuerten alkoholischen Solution und jedenfalls, ohne dass Kalihydrat zugegeben worden ist, auftreten; auch dieser Fall ist ein Beleg für die Wichtigkeit optochemischer Reagentien.

Der blaue Farbstoff der Blüthen von Lobelia lässt zwei Absorptionsbänder, und zwar α an der Grenze von Roth und Orange, und β im Gelb des Spectrum entstehen. Ebenso erzeugt der Farbstoff von Matthiola annua, welcher in Wasser auflöslich ist, zwei schwarze Absorptionsstreifen, von denen α auf die Frauenhofer'sche Linie D und β dicht neben E an die Grenze des Grün's im Spectrum fällt.

Neben den Farbstoffen, welche zum Auftreten von Absorptionsstreifen im Spectrum Veranlassung geben, existiren

andere, welche dergleichen Bänder zwar nicht hervorrufen, dagegen die eine oder die andere, oder mehre Farben im Spectrum undeutlich erscheinen lassen, oder verdunkeln. Die Feststellung derartiger Befunde und die Benutzung derselben zur Unterscheidung gefärbter organischer Substanzen von einander ist weit schwieriger als bei den früher besprochenen Körpern der ersten Ordnung zu bewerkstelligen. Uebung, Sorgfalt — (und gleichzeitige Anwendung optochemischer Reagentien? Ref.) helfen jedoch auch über diese Klippen hinwegkommen und sichere Unterscheidungsmerkmale auffinden.

Hierher gehört der rothe Farbstoff der Levkojen, welcher in Wasser löslich ist, und zu einer fast allgemeinen Absorption, d. i. Verdunkelung der Farben im Spectrum, führt, so, dass letzteres, ohne Auftreten von Absorptionsbändern von der Mitte des Roth bis zum Anfang des Violett hin verdunkelt erscheint. Bei Ammoniakzusatz verwandelt sich die Farbe der wässrigen Lösung aus Roth in Grün, und das Spectrum ist vom Roth bis zur Linie b im Grün in Nebel gehüllt; ebenso, aber weniger intensiv, ist das Blau im Spectrum verdunkelt; Absorptionsstreifen werden jedoch auch in diesem Falle nicht bemerklich.

Der mit Citronensäure behandelte Saft der Holunderbeeren lässt gleichfalls ein zwischen den Frauenhofer'schen Linien E und F verdunkeltes Spectrum entstehen.

Verf. wendet sich schliesslich zu den verschiedenen Methoden die Lage der Absorptionsstreifen durch Messung der Zwischenräume zwischen den Frauenhofer'schen Linien zu bestimmen. Zu diesem Behuf hat man vorgeschlagen, das Spectrum durch Anwendung eines doppelten Nicol'schen Prisma's mit eingeschalteter Quarzlamelle in 12 gleiche und abwechselnd schwarz und weiss erscheinende Felder zu theilen und hiernach die Lage der Absorptionsbänder auszumessen. Verf. bemerkt hierzu, dass die Lage dieser Streifen im Spectrum auch nach dem gewählten Lösungsmittel, und namentlich auch nach der stark sauren oder alkalischen Reaction derselben variire. Um also ganz zuverlässige Resultate

zu erlangen, empfiehlt Verf. einen Apparat mit doppeltem, dem Lichte zugewandten Spalt zu benutzen, vor einem Spalt die Lösung, und vor dem andern das Lösungsmittel für sich allein zu befestigen, und die Linien des Spectrum, welches durch das unvermischte Menstruum, beispielsweise Wasser, Alkohol, Benzin etc. erzeugt wird, auf das Spectrum der Auflösung zu übertragen.

Die spectroskopisch wahrnehmbaren Eigenschaften löslicher mineralischer oder organischer Verbindungen sind daher zur Unterscheidung derselben ebenso wichtig, als das spec. Gewicht, der Schmelz- oder Siedepunkt etc., und werden dieselben, in dem Maasse, als das noch in der Kindheit befindliche spectralanalytische Studium der Körper immermehr vervollkommnet wird, charakteristische Merkmale von täglich zunehmender praktischer Bedeutung zu liefern nicht verfehlen. Ueber die durch farblose Lösungen bedingten Veränderungen des Spectrum verspricht Verf. demnächst weitere Mittheilungen zu machen.

B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie, Mineralogie, und Geologie.

Ueber die Constitution der Silicate.

C. Rammelsberg hat die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass die Constitution der Silicate im Allgemeinen eine sehr einfache ist. In den Zahlenresultaten der Analysen vieler Silicate und in den darauf gebauten Formeln findet man noch immer eine sehr grosse Mannigfaltigkeit. Der nächste Grund dieser Erscheinung liegt in der meist sehr langsam erfolgten Bildung der Mineralien und der hierdurch herbeigeführten Entstehung isomorpher Mischungen.

Auch die grosse Zahl der Sättigungsstufen, welche die Kieselsäure in ihren Salzen darbietet, erklärt die oft complicirten Silicatformeln. Indem nun C. Rammelsberg von der Betrachtung ausging, dass man im Sinne der neueren Chemie keine Kieselsäure kennt, d. h. es fehlt ein Silicat, in welchem an Stelle von Metall lediglich Wasserstoff steht, fand derselbe, dass die sogenannten Kieselsäurehydrate nur lose Hydrate des Anhydrits, $SiO^2 + x$ aq. sind, so dass also die Annahme einer besonderen Säure für jede Sättigungsstufe vollständig überflüssig erscheint.

Bei der Untersuchung der sogenannten Kaliglimmer, d. h. von Silicaten von K und Al, stellte sich bisher die Unmöglichkeit heraus, trotzdem circa 30 Analysen verschiedner Kaliglimmer vorlagen, für alle eine gemeinschaftliche Formel abzuleiten, weil nemlich das Atomverhältniss K : Al und K : Si ausserordentlich variirte. Auch fünf neue Kaliglimmer-Analysen gaben die früheren Abweichungen. So war der Sauerstoff von Kali und Al = 1 : 6 bis 1 : 8, 3; der Sauerstoff von Kali und Kieselsäure ging von 1 : 9 bis 1 : 12. Nun fand C. Rammelsberg, dass die neuen Versuche, wie es schon die ältern ergeben hatten, das Verhältniss Al : 2Si zeigten.

Es musste also die Gegenwart eines dem K gleichwerthigen und dasselbe vertretenden Körpers die Ursache sein. Dieser Körper ist nun der Wasserstoff. Die neu untersuchten Glimmer geben erst in der Glühhitze Wasser ab und daraus schloss der Autor, dass H und K, als gleichwerthige Elemente im Verhältniss je eines Atoms äquivalent, sich im Glimmer vertreten. Die Rechnung ergab, dass alle fünf von Rammelsberg untersuchten und die grosse Mehrzahl der früheren einfach das Molecul

$$\acute{R}^2 \, Al \, Si^2 \, O^8$$

darstellen, wo $\acute{R} = K$ und H in dem Verhältniss von 1 : 1 oder 2 : 3 ist.

Das Wasser der Silicate wurde bisher schlechthin Krystallwasser genannt. An künstlichen Verbindungen machte man zuerst die Erfahrung, dass in vielen Fällen das Wasser zur Constitution des Körpers gehört und nannte dieses Wasser chemisch gebundenes oder basisches Wasser. Chemisch gebundenes Wasser heisst jetzt Wasserstoff im Mol. der Verbindung. Ist derselbe in hoher Temperatur in der Form von Wasser entwichen, so ist der Körper in Berührung mit Wasser entweder gar nicht oder sehr schwer im Stande, die Elemente des Wassers wieder aufzunehmen. Rammelsberg hat auf Grund dieser Erfahrungen viele wasserhaltige Silicate auf ihr Verhalten in höherer Temperatur geprüft und hat gefunden, dass in vielen Fällen entweder ein Theil oder sämmtliches Wasser dem früheren Begriff des chemisch gebundenen entspricht, und dass einfache Formeln die Constitution solcher Silicate ausdrücken, die H als Bestandtheil führen. Wenn bei Feststellung der Constitution der Silicate auf ihre übrigen Eigenschaften, besonders auf ihre Krystallform, Rücksicht genommen wird, so ist nach C. Rammelsberg zu hoffen, dass dieses grosse Gebiet klar und einfach werden wird. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Novbr. 1868.*). *Sch.*

Trennung der amorphen Kohlenstoffarten von den Graphitarten.

Berthelot hat eine Methode angegeben, nach welcher er die verschiedenen Kohlenstoffarten trennt. Dieselbe besteht darin, die Substanzen in der Art zu oxydiren, dass sie bei

niederer Temperatur wiederholt mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure behandelt werden. Hierbei gelingt es, die amorphen Kohlenstoffarten vollständig zu lösen und die Graphitarten in Graphitsäure überzuführen, während der Diamant, selbst als feines Pulver, vollständig unangegriffen bleibt. Die Graphitsäure, welche Berthelot Graphitoxyd nennt, hat, wenn dieselbe in einer Röhre erhitzt wird, die Eigenschaft, sich unter Erzeugung von Funken zu zersetzen. Dieselbe giebt hierbei ein schwarzes Pulver, welches noch O und H enthält. Dieses Pulver nennt Berthelot Pyrographitoxyd. Wird dasselbe mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man lösliche Producte und eine weit geringere Menge Graphitoxyd als diejenige war, aus welcher das Pyrographitoxyd erzeugt wurde. Berthelot betrachtet nur diejenigen Körper als Graphit, welche Graphitoxyd geben. Die Gaskohle, die Coaks und andre, in hoher Temperatur erhaltene glänzende Kohlenstoffarten sind kein Graphit. Berthelot stellt drei verschiedene Arten von Graphit auf:

1) der natürliche Graphit
2) der Gusseisengraphit und
3) der, welcher sich in kleiner Menge bildet, wenn man den elektrischen Funken zwischen zwei Polen von Gaskohle überschlagen lässt. Berthelot nennt diesen Graphit den elektrischen.

Diese drei Graphitarten zeigen verschiedene Eigenschaften, über welche der genannte Chemiker in nächster Zeit weitere Mittheilungen machen wird. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. II. Jahrg. Nr. 3, Februar 1869.*). *Sch.*

Ueber metallisches Wismuth.

Die Vorschrift zu dem Liquor Bismuthi et Ammoniae citratis der britischen Pharmacopöe hat unter unseren englischen Collegen einen lebhaften Streit hervorgerufen. Zur Herstellung dieses Präparates soll gereinigtes Wismuth in Anwendung kommen, welches nach Vorschrift der britischen Pharmacopöe durch wiederholtes Schmelzen von 5 Th. käuflichem Wismuth und 1 Theil Salpeter dargestellt werden soll. Obwohl nun nach Wood die auf diesem Wege erzielte Reinigung des Wismuths von Arsen, Antimon und Schwefel eine

vollständige ist, so wird doch von andern englischen Collegen der für die Reinigung des käuflichen Wismuths gegebenen Vorschrift der grosse Vorwurf gemacht, dass das so erhaltene Wismuth nie frei von Kupfer wäre. Wood hat nun durch Versuche festgestellt, dass das durch wiederholtes Schmelzen mit Salpeter gereinigte Wismuth, wenn auch nicht vollständig frei von Kupfer, doch nur sehr geringe Mengen davon enthält. Wood schmolz ein Wismuth, dem absichtlich 2,9 Proc. Kupfer hinzugesetzt waren, mit Salpeter. Dasselbe verlor durch ein einmaliges Schmelzen mit Salpeter sofort die Hälfte seines Kupfergehaltes. Eine zweite Behandlung derselben Art lieferte ein Wismuth, welches nur Spuren von Kupfer enthielt. Es war nun wichtig zu untersuchen, in welcher Menge das Kupfer in dem käuflichen Wismuth enthalten ist. Wood bestimmte in drei verschiedenen Sorten käuflichen Wismuths den Kupfergehalt, indem er dieselben in Salpetersäure löste, mit Chlorammonium versetzte und die Lösung mit Wasser fällte. Das Wismuth wurde als unlösliches Oxychlorid gefällt, während das Kupfer in Lösung blieb und nach Fresenius vermittelst Zink als Metall bestimmt wurde.

Probe	I	enthielt	0,12	Proc.	Kupfer
„	II	„	0,07	„	„
„	III	„	0,05	„	„

Liquor Bismuthi et Ammoniae citratis, aus der schlechtesten der untersuchten Proben dargestellt, enthielt in 1 Fl. Drachm. 0,0048 grains Kupfer, also weniger als $^{5}/_{1000}$ in einer Dosis.

Wood ist daher der Ansicht, dass ein Wismuth, welches höchstens 0,5 Proc. Verunreinigungen enthält, vollständig genügt und hält die Einwendungen gegen die Vorschrift zu dem Liquor Bismuthi et Ammoniae citratis für beseitigt.

Chemisch reines Bismuth ist im Jahre 1865 in Dublin von den Herrn Schuson und Matthey ausgestellt worden. 1 Pfund engl. kostet 40 s., also $13^{1}/_{3}$ Th., während 1 Pfund engl. des käuflichen Wismuth 19 s. und 1 Pfund von dem zweifach gereinigten 22 s. 6 d. kostet. (*Pharmaceutical Journal and Transactions. Januarheft 1869.*). *Sch.*

Ueber krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür.

L. Schäffer schmolz Antimonchlorür mit 3 Mol. absoluten Alkohols in ein Rohr ein, um aus dem Antimonchlorür

analoge Körper darzustellen, wie sie bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Alkohol entstehen. Das Rohr wurde längere Zeit auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Methylchlorür und Salzsäure. Die im Rohre befindlichen Krystalle enthielten Antimon und Chlor, aber keine organischen Bestandtheile. Die Untersuchung der Krystalle ergab 11,18 Proc. Chlor und 75,83 Proc. Antimon, Zahlen, die mit denen, welche die Formel $2\,SbO^2Cl + SbO^3$ verlangt, übereinstimmen. Nimmt man die von Rammelsberg vorgeschlagene Formel für das Algarothpulver, nämlich SbO^2Cl an, so passen die erhaltenen Zahlen nicht zu dieser Formel.

SbO^2Cl scheint sich in der Weise zu bilden, dass zuerst durch Einwirkung von 1 Aeq. Antimonchlorür auf 1 Aeq. Alkohol der Köper $Sb\,{}^{O^2C^4H^5}_{Cl^2}$ unter gleichzeitiger Bildung von HCl entsteht. Bei der hohen Temperatur zersetzt sich dieser Körper weiter in Chloräthyl und in das Oxychlorür SbO^2Cl Nämlich:

$$SbCl^3 + C^4H^6O^2 = Sb\,{}^{O^2C^4H^5}_{Cl^2} + HCl$$

$$Sb\,{}^{O^2C^4H^5}_{Cl^2} + SbO^2Cl + C^4H^5Cl.$$

Wirkt nun auf das Antimonoxychlorür ein weiteres Mol. Alkohol ein, so bildet sich wahrscheinlich ein Körper von der Formel $Sb\,{}^{O^2}_{O^2C^4H^5}$, welcher sich mit 1 Mol. Antimonoxychlorür zu den Krystallen vereinigt.

Um reines Antimonoxychlorür darzustellen erhitzt man in einem Rohr 1 Aeq. Alkohol und 1 Aeq. Antimonchlorür mehre Stunden lang auf 160° C. Die erhaltenen Krystalle enthalten 20,40 Proc. Chlor, die Formel SbO^2Cl verlangt 20,69 Proc. *Sch.*

Wirkung des Sonnenlichts auf das Chlorsilber.

Wenn man nach Morren (Marseille) in eine unten verschlossene Glasröhre von 3 Centim. Durchmesser und 45 bis 50 C. M. Länge 2 Glaskugeln, die eine mit Silbernitratlösung, die andere mit Chlorkalium gefüllt, (beide zu gleichen Aequivalenten, um durch Wechselzersetzung Chlorsilber und Kalisalpeter zu bilden), einschiebt, darauf die Röhre mit einem concentrirten Chlorwasser füllt, und die Glasröhre vor der Lampe zuschmilzt, wobei man einen Theil derselben leer lässt, um

die Röhre leichter zuschmelzen und durch Schütteln die beiden Glaskugeln zerbrechen zu können, so erhält man Chlorsilber in einem Ueberschuss von Chlorwasser vertheilt. Die so vorgerichtete Röhre mehre Tage hintereinander einem kräftigen Sonnenlichte ausgesetzt zeigt folgendes: 1) so lange die Flüssigkeit die gelbe Farbe des freien Chlors zeigt, bleibt das Chlorsilber weiss; so wie aber 2) diese gelbe Farbe in Folge der Einwirkung des Chlors auf das Wasser unter Mithülfe des Lichtes verschwindet, nimmt das Chlorsilber langsam, nicht die dunkelviolette und fast schwarze Farbe an, welche wir an demselben bei den Reactionen der Photographie sehen, sondern eine röthliche und braune, die anfangs nur langsam und oberflächlich erscheint, zuletzt aber die ganze weisse Masse durchdringt, wenn man Sorge trägt, die der sehr verlängerten Wirkung eines lebhaften Sonnenlichts ausgesetzte Mischung öfters umzuschütteln; 3) wird die Röhre, wo nicht in die Dunkelheit, so doch wenigstens in das zerstreute Licht des Laboratorium gestellt, so sieht man die bräunliche Farbe nach und nach verschwinden und das Chlorsilber seine ursprüngliche weisse Farbe mit ihrer vollen Intensität wieder erlangen; wenn man die Röhre wieder dem Sonnenlichte aussetzt, so erscheint die Färbung des Chlorsilbers von Neuem; sie verschwindet wieder, sobald man die Röhre ins Dunkel zurückbringt und so ad infinitum. An diese aufeinanderfolgenden Evolutionen schliessen sich interessante Fragen, die Morren lange beschäftigten und noch beschäftigen: Nascirende Stoffe verlassen so einander und vereinigen sich wieder je nach den wechselnden Einflüssen des Lichtes. Mit oxydirtem Wasser beobachtet man besondere Erscheinungen. (*Journ. d. pharm. et d. chim.*). *H. L.*

Ueber die physischen und chemischen Eigenthümlichkeiten des Jodsilbers.

Fizeau erkannte, dass die Chloride von Kalium, Natrium, Ammonium und Silber, die Bromide von Kalium und Silber und die Jodide von Kalium, Quecksilber, Blei und Cadmium die gemeinschaftl. Eigenschaft besitzen, durch die Wärme eine beträchtliche Volumvermehrung zu erleiden, welche sogar bedeutender ist als diejenige der ausdehnbarsten Metalle. Das Jodsilber jedoch trennt sich in Hinsicht

der Dilatabilität auf die schärfste Weise von allen genannten Haloïdverbindungen, indem es die Eigenschaft besitzt, sich bei Temperaturerhöhungen zusammenzuziehen oder sein Volumen zu vermindern, und bei Temperaturerniedrigungen sein Volumen zu vergrössern. Diese Erscheinung bleibt immer durchaus regelmässig und stetig innerhalb der Temperaturgrenzen von — 10 bis + 70° C. Da das Jodsilber erst bei 400° C. schmilzt, so können die von Fizeau beobachteten Erscheinungen nicht den Unregelmässigkeiten zugeschrieben werden, welche sich in der Temperatur zeigen, bei welcher eine Aggregatzustands-Aenderung eintritt.

Die Ausdehnung des Jodsilbers muss also durch einen negativen Coëfficienten wenigstens für Temperaturen, welche innerhalb — 10° und + 70° C. liegen, ausgedrückt werden. Noch mehr, in dem Maasse als die Temperatur sich innerhalb dieser Grenzen erhebt, vermehrt sich der Zahlenwerth dieses Ausdehnungscoëfficienten dergestalt, dass die Contraction mehr und mehr zunimmt. Die ersten Versuche stellte Fizeau mit geschmolzen gewesenem und zu Stücken erstarrten Jodsilber an nach einer Methode und mit einem Instrument, welche in Compt. rend. t. XLII. mitgetheilt wurden. Später stellte er auch Versuche mit krystallisirtem AgJ an und stellte fest, dass die Eigenschaft, sich bei Erhöhung der Temperatur zusammenzuziehen, sich ebenso am krystallisirten wie am geschmolzen gewesenen AgJ beobachten lässt.

Bei Gelegenheit von Fizeau's Mittheilungen hat Henri Deville einige sonderbare Eigenthümlichkeiten des Jodsilbers bekannt gemacht. Er erinnert zunächst daran, dass die Jodwasserstoffsäure, besonders die concentrirte und ein wenig erhitzte, das Silber angreift und es unter Entwickelung von Wasserstoffgas mit solcher Energie auflöst, dass die Flüssigkeit oft aus dem Glase geworfen wird, in welchem der Versuch angestellt wird. Dabei entsteht anfangs krystallinisches jodwasserstoffsaures Jodsilber; bringt man dieses saure Salz mit Blattsilber in Berührung, so erhält man mit wunderbarer Leichtigkeit schöne Krystalle von Jodsilber.

Conc. HJ greift mit Heftigkeit das AgCl und AgBr an; es entwickelt sich HCl und HBr und es entsteht ebenfalls krystallisirtes AgJ.

Bringt man geschmolzenes AgJ mit einem Kügelchen Quecksilber und einer leitenden Flüssigkeit wie HCl oder KJ

zusammen, so verwandelt sich das Quecksilberkügelchen nach und nach in Amalgam, welches eine beträchtl. Menge Silbers enthält.

Wenn man hingegen eine Lösung von HgJ in KJ mit Silberblechen in einer zugeschmolzenen Röhre einige Tage lang jeden Tag einige Zeit auf 100° erhitzt und zuletzt erkalten lässt, so erhält man nach und nach eine reichliche Krystallisation von hexagonalem AgJ, ferner Silberamalgam in den bekannten regulären Formen, endlich silberhaltige Quecksilberkügelchen.

Wenn man in einem kleinen Kolben völlig reines Jodquecksilber erhitzt, dasselbe ohne Zersetzung in Dämpfe verwandelt und in dieselben ein Silberblech taucht, so verschwindet dasselbe mit grosser Schnelligkeit, sobald es die Temperatur der Dämpfe erlangt hat, entwickelt Wärme und verwandelt sich in AgJ, während das Quecksilber sich an den kalten Theilen des Apparates in Metalltröpfchen absetzt.

Diese Anomalien lassen sich auch noch bei den physischen Eigenschaften des Jodsilbers verfolgen. So hat das gefällte Jodsilber die Dichtigkeit 5,807, das geschmolzene AgJ 5,687 und das krystallisirte 5,665. (*Journ. de pharm. et d. chim.; 5 sér. t. VI. p. 435—437.*). *H. L.*

Der grösste Goldklumpen,

welcher jemals in Australien gefunden worden, wurde im Februar 1869 bei Moliagul in Victoria ausgegraben. Die glücklichen Finder, zwei cornische Bergleute, gaben ihm den Namen „Welcome Stranger“ (willkommener Fremdling). Er enthielt nach der Reinigung nicht weniger als 2268 Unzen ($151 \frac{1}{5}$ Pfund) reines Gold im Werthe von 9534 Pfd. Sterl. Der nächst grösste Goldklumpen war der „Welcome,“ der 1858 aus einer Tiefe von 180 Fuss gewonnen wurde und einen Werth von 8376 Pfd. Sterl. hatte. (*Ueber Land und Meer. Mai 1869.*). *R.*

II. Organische Chemie.

Verhalten des Mannits zu alkalischer Kupferoxydlösung.

Versetzt man nach C. Scheibler eine Mannitlösung mit Aetzkalk und Kupferoxyd (letzteres auf nassem Wege dargestellt), so lösen sich von beiden Metalloxyden verschieden grosse Mengen. Diese Lösung, einer Temp. v. 60—70° ausgesetzt, erleidet eine Veränderung, so dass sich Kupferoxydul ausscheidet. Unter denselben äusseren Verhältnissen und genügend vorhandenen Quantitäten von CaO und CuO währte der Process mehre Monate, ohne sein Ende erreicht zu haben.

Die von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltrirte, durch gelöstes CuO blau gefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des CuO und des CaO so lange mit CO^2 behandelt, als hierdurch ein Niederschlag entstand. Das gewonnene Filtrat enthielt das Kalksalz der aus dem Mannit hervorgegangenen Säure neben dem unverändert gebliebenen Mannit. Bleizuckerlösung erzeigte darin keine Fällung, wohl aber Bleiessig, von dem jedoch ein Ueberschuss wegen der eintretenden Rücklösung des Niederschlags vermieden werden musste. Der weisse Niederschlag — das Bleisalz der Säure — wurde nach dem Auswaschen mittelst HS zerlegt und die von dem entstehenden PbS abfiltrirte, die freie Säure enthaltende Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft.

Die so erhaltene Säure stellt eine farblose, syrupartige, auch nach längerem Stehen über HO,SO^3 flüssig bleibende Masse dar. Sie zerlegt mit Energie die kohlens. Alkalien, reducirt beim Erwärmen die ammoniak. AgO-Lösung unter Bildung eines matten Silberspiegels, aber nicht die Lösung des CuO in Kalilauge; sie verhindert, wie alle nichtflüchtigen organ. Säuren, die Fällung des Fe^2O^3 durch H^3N; ihre Salze scheinen, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, in Wasser und Weingeist löslich zu sein.

Zu den beschriebenen Versuchen war chemisch reiner, aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisirter Mannit angewendet worden. Die Lösung desselben reducirte weder an und für sich, noch nach dem Kochen mit verdünnter SO^3 die alkal. Kupferoxydlösung momentan, ein Beweis, dass weder Traubenzucker, oder eine diesem verwandte Zuckerart, noch Rohrzucker vorhanden war. Als zur Controle dem Mannit eine Spur Rohrzucker zugesetzt wurde, trat unter den zuletzt genannten Umständen die Reaction sogleich ein. Der Schmelzpunkt des angewendeten Mannits lag bei 162° Cels. Der grösste Theil des Mannits war in unverändertem Zustande in der vom Bleisalze abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Gewonnen wurde derselbe durch Versetzen derselben mit Bleiessig und Ammoniak, Zerlegen des entstandenen unlöslichen Bleioxyd-Mannits mittelst HS und Umkrystallisiren des unreinen Mannits aus Weingeist.

Diese Thatsachen liefern den Beweis, dass die Unterscheidung der verschiedenen Zuckerarten, welche auf das Verhalten derselben gegenüber der alkalischen CuO-Lösung basirt ist, nur eine relativ richtige ist, insofern die Zeitdauer der gegenseitigen Einwirkung hierbei wesentlich in Betracht kommt. Wie es vom Rohrzucker schon seit längerer Zeit bekannt ist (Gmelin, Bd. VII, S. 699), dass er, wenn auch im geringen Grade, CuO in alkal. Lösung zu reduciren die Fähigkeit besitzt, so kommt dasselbe Verhalten dem Mannite zu.

Die nahe Beziehung, welche zwischen Mannit und Traubenzucker existirt, ergiebt sich schon aus Linnemann's Entdeckung (Centralbl. 1862, S. 815), nach welcher Traubenzucker durch H in statu nascendi in Mannit verwandelt wird. ($C^{12}H^{12}O^{12} + 2H = C^{12}H^{14}O^{12}$). Man könnte nun allenfalls noch einwenden, dass einem intermediären Producte, nicht aber den Ursubstanzen, die genannte Eigenschaft inne wohne, dann aber kann man mit gleichem Rechte dasselbe von jeder Reaction organ. Stoffe behaupten, da die Grenze nicht aufzufinden ist, welche den Atomen der einen oder anderen Verbindung innerhalb ihrer Bewegungen zukommt. *(Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie. Bd. 14, S. 849. Bd. 16, S. 670; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 1. S. 136. 1868. Chem. Centralblatt. 10. Febr. 1869.).* *H. L.*

Ueber die Alkaloïde des Holzes von Nectandra Rodiaei, Bebeeru-Holz, Green-heart von Maclagan und Gamgee.

Man erhält aus dem Bebeeruholze, wenn man es wie die Rinde zur Darstellung des schwefelsauren Bebeerin's behandelt, ein Gemisch von mehren Alkaloïden, welches sich im Aeussern nicht wesentlich von dem schwefelsauren Bebeerin des Handels unterscheidet. Chloroform zieht daraus eine in diesem Menstruum leicht lösliche Base aus, welche gereinigt ein weisses krystallinisches, sehr bitter schmeckendes Pulver darstellt und sich vom Bebeerin dadurch unterscheidet: 1) dass es in siedendem Wasser schmilzt, 2) dass es in Aether viel weniger löslich ist, im Verhältniss von 0,96 zu 0,04, 3) dass es, mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein behandelt, sich prächtig grün und dann allmälig violett färbt, ähnlich wie Strychnin, 4) es hat ein höheres Atomgewicht. Das Platindoppelsalz enthält 17,72 Platin. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{23}NO^{4}$, die des Bebeerins ist = $C^{18}H^{21}NO^{3}$. Die Verfasser nennen dies neue Alkaloïd Nectandrin.

Eine zweite Base erhielten sie aus dem Gemisch nach Entfernung des Nectandrin's mit Chloroform durch Behandlung mit kochendem Wasser. Sie scheidet sich beim Erkalten in gelben Knötchen aus, die zugleich bitter und adstringirend schmecken. Das Platindoppelsalz enthält 20,3 Proc. Metall. Endlich haben sich die Verfasser noch über das Vorhandensein einer dritten Base vergewissert, deren Eigenthümlichkeit sie noch weiter untersuchen wollen. (*Pharmac. Journ. and Transact. Juli 1869. Sec. Sér. Vol. XI. Nr. 1. p. 19.*).

Wp.

Ueber das Verhalten des Narceïns gegen Jod.

Dragendorff sagt in seinem trefflichen Buche: „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften etc. Petersburg 1868“ vom Narceïn auf S. 230 beim Kaliumzinkjodid: „Narceïn scheidet allmälich lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erscheinen.“ W. Stein erkannte bei näherer Untersuchung eine geringe Menge freien Jods, von einer Zersetzung des Reagens herrührend, als die Ursache dieser blauen Färbung.

Jod färbt aber nicht bloss die Doppelverbindung, sondern auch das Narceïn, jedoch nur im festen Zustande. Alles was die Narceïnkrystalle löst, hebt die Färbung auf. Die Erscheinung zeigt grosse Analogieen mit der Blaufärbung der Stärke durch Jod, z. B. Chloroform entzieht beiden das Jod nicht, sehr wenig Jod färbt beide nur violett.

Kein anderes Opiumalkaloïd (Meta- und Pseudomorphin standen nicht zu Gebote) verhält sich so; eine verdünnte Jodlösung ist daher ein ausgezeichnetes Reagens auf festes Narceïn.

Narceïn giebt mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag. Dieser wird blau, wenn man ihn auf einem Filter mit Wasser auswäscht oder in einem Porzellanschälchen mit Wasser verdünnt, oder das freie Jod mit Ammoniak vorsichtig (ein Ueberschuss löst Alles) bindet.

Eine Lösung von Narceïn braucht man nur mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung zu versetzen, um das Narceïn an der Färbung zu erkennen. Die Grenze der Verdünnung scheint 1 Narceïn: 2500 Wasser zu bilden. Hierin wird die Erscheinung nach einiger Zeit noch hervorgerufen, wenn man etwas Aether mit der Flüssigkeit schüttelt.

Statt des Kaliumzinkjodids hat W. Stein auch ein Gemisch von essigsaurem Zinkoxyd und Jodkalium angewandt. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 310—312.*). *B. E.*

Ueber einen Bestandtheil des Harzes von Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae.

F. W. Gintl hat eine vom Apotheker Dr. Peckolt zu Cantagallo dargestellte, aus der National-Ausstellung in Rio de Janeiro von 1866 herrührende, mit Angelin bezeichnete Substanz untersucht. Peckolt giebt an, das Angelin sei das Alkaloïd des Resina d'angelin pedra genannten Harzes von oben genanntem Baume. Dies Harz füllt bei alten Bäumen fast den ganzen Splintraum aus und kann zuweilen von einem Baume eine Arróba (25—30 Pfund) gesammelt werden. Die farblosen reinen Stücke sind durch Erhitzung vollkommen flüchtig; dasselbe besteht fast nur aus einer organischen Basis, welche mit Säuren krystallisirbare Salze bildet; diese Salze der Base (eben des Angelins) sind in Wasser

löslich. — In der Provinz Minas ist das Harz sehr gesucht, wird dort Sulfato genannt und soll als Specificum gegen intermittirende Fieber das Chinin ersetzen; es wird in Dosen von 3 Gran gegeben.

Zur Darstellung des Angelins wurde das Harz von Peckolt durch wiederholte Digestion mit Wasser von Farbstoff befreit, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle wurden durch Lösen in siedendem Wasser und Krystallisiren gereinigt, mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Nochmals in siedendem Wasser gelöst, wurde das Angelin durch Ammoniak gefällt.

So dargestellt, war es ein specifisch leichtes, weisses, etwas in's Röthliche ziehendes Pulver, kaum Spuren von Krystallisation zeigend.

Zum Zwecke weiterer Untersuchungen wurde dies Präparat von F. W. Gintl durch 6—7 maliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure vollkommen gereinigt. Das erhaltene salzsaure Angelin wird durch siedendes Wasser in der Art zersetzt, dass sich aus der Lösung reines Angelin ausscheidet, was nach dem Abwaschen mit Wasser keine Spur Salzsäure mehr enthält. Dies gereinigte Angelin stellt äusserst zarte Nadeln dar, von rein weisser Farbe und lebhaftem Seidenglanz. In kaltem Wasser ist das reine Angelin fast unlöslich, in heissem ebenfalls nur in geringer Menge. Weit schwerer löslich ist es in kaltem und heissen Weingeist, und von Aether wird fast nichts aufgenommen. Die wässrige Lösung ist völlig neutral, farblos, ohne Geruch und Geschmack. Mit stärkeren Säuren bildet es Salze, die durch siedendes Wasser ebenso zersetzt werden wie das salzsaure Angelin. Durch Salpetersäure wird das Angelin, namentlich beim Erwärmen leicht verändert. Mit schwächeren Säuren scheinen keine constanten Verbindungen zu entstehen. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr lose. Die saure Reaction ist nicht aufgehoben. Durch Alkalien wird das Angelin aus allen Auflösungen in Säuren bei vorsichtiger Neutralisation grösstentheils gefällt. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist es wieder löslich.

Bei 100—150° C. verliert es nichts an Gewicht. Bei weiterem Erhitzen ist es, jedoch nicht unzersetzt, flüchtig.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht als einfachster Ausdruck die Formel $C^{20}H^{13}NO^{6}$. Dies ist zugleich die Formel des mit dem Tyrosin homologen und von diesem

um C^2H^2 verschiedenen Ratanhin. Hieraus und aus dem übrigen Verhalten zieht Gintl den Schluss, dass das Angelin mit dem aus dem amerikanischen Ratanhia-Extracte dargestellten Ratanhin identisch ist. Um so weniger zweifelt Gintl daran, weil dem sogenannten Angelin mehre von Ruge als für Ratanhin charakteristisch bezeichnete Reactionen zukommen. Eine als höchst empfindlich bezeichnete Reaction ist die folgende: Versetzt man Angelin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure und kocht längere Zeit, so tritt anfänglich eine deutlich rosenrothe, allmählich in's Rubinrothe übergehende Färbung der Flüssigkeit auf, die endlich bei lange fortgesetztem Kochen durch Violett in Blau übergeht. Bei Zusatz von zu viel Salpetersäure tritt dagegen nur Grünfärbung oder endlich eine braune Färbung ein. Sämmtliche so erhaltenen, gefärbten Flüssigkeiten (mit Ausnahme der durch Salpetersäureüberschuss braungefärbten) zeigen eine prächtig rothe Fluorescenz.

Das Ratanhin würde Obigem nach nicht bloss im amerikanischen Ratanhiaextracte vorkommen. Die Thatsache, dass einzelne Kinosorten, die fast alle von Pflanzen aus der Familie der Dalbergieae stammen, zur Verfälschung oder als Surrogate des käuflichen Ratanhiaextracts verwendet werden, dürfte geeignet sein, Aufklärung darüber zu verschaffen, warum gerade bloss im käuflichen Ratanhiaextracte das Ratanhin nachgewiesen wurde, während es in der Ratanhiawurzel nicht aufgefunden werden konnte.

Versuche über die physiologische Wirkung des Angelins und möglicher Weise auch die Vornahme therapeutischer Versuche sind vom Prof. Dr. J. Maschka in Aussicht gestellt. (*Im Ausz. a. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Octbr. 1868 übergeg. in Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 116—123.*). *B. E.*

Dr. Wilh. Gintl verwahrt sich in Nr. 24 d. Zeitschr. d. allg. österreich. Apoth.-Vereins (vom 16. Dec. 1869) gegen Wittsteins Annahme (siehe dessen Vierteljahrsschrift 1869, Bd. XVIII, H. 3, S. 445), dass das Angelin nichts anderes als Tyrosin sei; wie oben schon mitgetheilt besitzt dasselbe die Formel $C^{20}H^{13}NO^6$, sei also nur homolog mit Tyrosin.

H. L.

Apomorphin von Matthiessen und Wright.

Wenn Morphin mit einem Ueberschuss an starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre zwei bis drei Stunden auf 120—150^0 erhitzt wird, so bildet sich daraus das salzsaure Salz einer neuen Base, des Apomorphin's, ohne dass sich beim Oeffnen des Rohrs eine Gasentwicklung bemerken lässt und ohne Bildung von Methylchlorid. Löst man den Inhalt des Rohr's in Wasser und fällt mit zweifach kohlensaurem Natron, so kann man die neue Base aus dem Niederschlage mit Chloroform oder Aether ausziehen, welche Lösungsmittel auf Morphin keine Wirkung haben. Schüttelt man diese Lösung mit ein wenig Salzsäure, so scheidet sich an den Wänden des Gefässes alsbald die Salzsäureverbindung der neuen Base in Krystallen ab, die nach Entfernung der Mutterlauge aus heissem Wasser umkrystallisirt und auf Löschpapier oder über Schwefelsäure getrocknet wird. Sie enthält kein Krystallisationswasser. Formel

$$= C^{17}H^{17}NO^2,HCl.$$

Aus der wässrigen Lösung derselben schlägt zweifach kohlensaures Natron die Base als schneeweisse nicht krystallinische Masse nieder, die sich an der Luft rasch grün färbt. Auch das salzsaure Salz selber färbt sich im feuchten Zustande oder durch Erhitzen unter Gewichtszunahme grün. Dieser grüne Körper löst sich zum Theil in Wasser und Weingeist mit grüner, in Aether mit purpurrother und in Chloroform mit violettrother Farbe. — Das Apomorphin wirkt stark brechenerregend und deprimirend, aber die Depression geht bald ohne weitere schlimme Folgen vorüber. Das Apomorphin entsteht aus dem Morphin einfach durch Wasserausscheidung.

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} = H^2O + \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^2}.$$

*(Pharmaceut. Journ. and Transact. July 1869. Sec. Sér. Vol. XI. Nr. I. p. 40.).**) *Wp.*

---

*) Nach den Angaben des Dr. Gee erregt $^1/_{10}$ Gran salzs. Morphin subcutan injicirt oder $^1/_4$ Gran eingenommen in 4—10 Minuten Brechen (ebend. Septbrhft. 1869.). *C. Sch.*

Caffeïn und Theïn.

Leven glaubt die Identität von Theïn und Caffeïn auf Grund physiologischer Versuche in Zweifel ziehen zu dürfen, nach welchen nemlich jenes nur halb so stark wirkt als dieses, überdies convulsivische Bewegungen der Glieder hervorruft, was beim Caffeïn nicht der Fall ist. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. March. 1869. Sec. Sér. Vol. X. Nr. IX. p. 549.*). *Wp.*

Ueber die Auflöslichkeit der verschiedenen Verdauungsfermente in Glycerin

berichtet Herr von Wittich am 23. Febr. in der Sitzung des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde in Königsberg i. Pr. Das diese Fermente enthaltende betr. drüsige Organ wurde zerkleinert und nachdem durch Waschen mit Wasser das Blut entfernt worden, mit Glycerin übergossen. Schon nach einigen Stunden zeigte das über der Magenschleimhaut stehende Glycerin sehr energische Pepsinwirkung, wenn wenige Tropfen desselben in eine 0,2 proc. Salzsäure gebracht wurden. Nicht minder energisch ist die diastatische Wirkung des Glycerinaufgusses von Pancreas, Parotis, Submaxillaris, und Schleimhaut des Dünndarms, so wie die peptische des Pancreas-Auszugs auf Fibrin. Absoluter Alkohol fällt aus dem Glycerin die noch mit Eiweiss und Peptonen gemischten Fermente, doch zeigen sich selbige, aus den abfiltrirten Niederschlägen wieder gewonnen, sowohl in Wasser als in verdünnter Säure jedes in seiner Art wieder wirksam. Die Methode empfiehlt sich auch für die Pepsindarstellung zu therapeutischen Zwecken durch ihre Einfachheit. Es genügt eben eine möglichst rein abpräparirte Magenschleimhaut unter Glycerin aufzubewahren, um ein stets wirksames Präparat vorräthig zu halten. (Laabessenz). (*Berl. klin. Wochenschr.*).
Hbg.

III. Botanik und Pharmacognosie.

Die Regierung von Paraguay und der Maté.

Länger als dreissig Jahre ist der Handel mit Maté der beste Geschäftszweig der Familie Lopez & Comp. gewesen. Die Yerbales, die Wälder, in denen man Maté gewinnt, haben einen unermesslichen Umfang und liegen hauptsächlich zwischen dem 24. und 26. Grade südlicher Breite. Aber auch in der Nähe des Oberlaufs des Parana und Uruguay liegen Yerbales und zwar gehören die wichtigsten mit dem ganzen rechten Ufer des erstgenannten Stromes zur argentinischen Republik, wodurch sich Lopez I übrigens nicht abhalten liess, sie so auszubeuten, als ob sie ihm gehörten.

Yerba maté ist ein Strauch, der mit der Orange grosse Aehnlichkeit hat. Gleich dieser behält er das ganze Jahr sein Laub. Seine ovalen Blätter sind nicht so gross, wie die der Orange und haben etwas von dem Glanze der Blätter des Kaffeebaumes. Bei der Entdeckung dieses Theiles von Amerika bildete der Paraguay-Thee bereits das Getränk der Eingeborenen, von denen die Eroberer den Gebrauch bald annahmen. Später bürgerte sich dieser Thee am ganzen Rio de la Plata, in Bolivia und in mehren Küstenländern des stillen Meeres ein. In der Zeit der Jesuiten erfuhr die Pflege des Strauches gewisse Verbesserungen. Seitdem hat sich weder im Anbau der Pflanze noch im Rösten der Blätter etwas geändert. Der durch das letztere Verfahren in Staub verwandelte Maté hat eine dunkelgrüne Farbe. Unter Francia war die Ausbeutung der Yerbales verboten, aber Lopez I hob diese unerhörte Maassregel auf. Er hatte begriffen, welchen Nutzen ein Monopol des Handels mit Paraguay-Thee abwerfen müsse. Im Anfange hatten Lopez & Comp. einen Handelsgewinn von 400%. Das Oberhaupt der Familie und des Staates war aber kluger Speculant genug, um ein Mittel ausfindig zu machen, wie sich über 600% verdienen liessen: durch Einrichtung von Staatsdampfern wurden die Fluss- und Seetransportkosten vermieden. (*Europa*). *R.*

Eine Quelle des Wohlgeruchs.

Das Dreieck zwischen Nizza, Cannes und Grasse im südöstlichen Frankreich ist wohl eine der bedeutendsten Quellen des Wohlgeruchs, denn hier werden die Blumen, welche die Ingredienzien zu Specereien und wohlriechenden Wässern liefern nicht wie bei uns in Beeten sondern auf unabsehbaren Feldern gebaut. Jasmin, Orangen, Veilchen, Tuberosen, Jonquillen (gelbe Narzissen), Rosen und Cassia erfüllen die ganze Atmosphäre mit ihren Düften.

Der preussische Morgen enthält etwa 6300 Rosenstöcke, welche in mittleren Jahren 3150 Pfund Rosen liefern; Jasminstöcke 50,400, von denen jedes Tausend 60 Pfund Blumen ergiebt; ein Orangenbaum in voller Kraft, die er ungefähr im 15. Lebensjahre erreicht hat, giebt jährlich durchschnittlich 25 Pfund Blüthen. Aber auch die Menge der oben nicht genannten gemeinen aromatischen Pflanzen grenzt ans kaum Glaubliche; so liefert z. B. der Lavendel für den preussischen Morgen einen Jahresertrag von 125 Thlr., Geraniumblätter werden 30,000 Pfund gewonnen. Die genannten edelsten Wohlgeruchslieferanten bringen aber im Durchschnitt in mittleren Jahren:

Orangenblüthen	1,475,000	Pfd.
Rosen	530,000	„
Jasminblüthen	100,000	„
Veilchen	75,000	„
Cassiablüthen	45,000	„
Tuberosenblüthen	24,000	„
Jonquillen	5,000	„

Mitten in den ungeheuern Blumenfeldern erheben sich die chemischen Laboratorien, und hierhin bringen die Grundbesitzer ihre Blumenernte wie bei uns der Landmann sein Getreide nach der Mühle. (*Sonntags-Blatt. 31. Oct. 1869.*).

IV. Medicin und Pharmacie; Toxikologie.

Cytisus Laburnum.

Dr. Valentin in Vitry-le-François erzählt in dem Bulletin de la société medicale des Rheims (Nr. 4. 1868, pag. 11) eine Reihe von Vergiftungsfällen bei Thieren und Menschen durch die Samen von Cytisus Laburnum. (*Flora; Regensburg d. 28. Oct. 1868. Nr. 28.*). *H. L.*

Ueber die giftigen Wirkungen der Arnica; von E. Ferrand.

Eine junge Frau, welche zwei Tassen Arnicathee getrunken hatte (ein Paar Finger voll Blätter auf ein Liter Wasser) wurde nach einer halben Stunde von heftigem Erbrechen, Kopfweh, choleraartigem Durchfall, Kolik, Schmerz in der Magengegend, Kaltwerden der Extremitäten und Collaps ergriffen. Der Puls war sehr langsam und klein. Opiate brachten erst nach zwölfstündigem Gebrauch Hilfe.

Ausser diesem in den Abhandlungen der Turiner Academie mitgetheilten Falle, ist ein ebenso verlaufener und durch gleiche Mittel geheilter, bei welchem es sich um das Verschlucken von 30,0 Grm. Tr. Arnicae handelte, im Annuaire pharmaceutique pro 1866 beschrieben worden. Neuere Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen der Arnica fehlen durchaus; die Alten gaben sie als Emeticum, Fiebermittel (Cinchona pauperum) bei Dysenterie, Gicht und Hautausschlägen. Alles dieses ist zur Zeit obsolet, wenngleich Arnica bei äusseren Schäden sehr vielfach angewandt wird und der Umstand, dass dieses in Vieler Hände gelangende Arzneimittel auch toxische Wirkungen zu äussern vermag, zu einer abermaligen genauen Arzneiprüfung der Arnica anregen sollte. Auch ihre physiologischen Wirkungen müssten aufs Neue studirt werden, da wir sicheres nicht darüber wissen. Etwas mehr ist über die chemischen Bestandtheile der Radix et Herba Arnicae bekannt geworden. Die Wurzel enthält ätherisches Oel, ein sauer reagirendes Harz; die Blü-

then einen gleichfalls harzigen Riechstoff, einen Bitterstoff und ein Alkaloïd (?) Arnicin.

Gubler stellt die Arnica mit den Ranunculaceen zusammen. Ueber die Dosen der Arnica gehen die Autoren sehr weit auseinander. Vom Extracte geben Trousseau 0,05—0,15 Grm. pro die, Dorvault bis 0,2 Grm. und Gubler sogar bis 0,4 Grm. pro die. Da die Tinctur wie das Extract mit Weingeist bereitet wird, so muss man, wenn letzteres nach Gubler's Behauptung die wirksamen Bestandtheile der Arnica nicht enthält, an eine Zersetzung derselben bei der Temperatur des zum Kochen erhitzten Wasserbades denken. Auch über diesen Punkt werden erst neu anzustellende Untersuchungen Aufklärung zu geben vermögen. (*Journ. de chimie méd. Septbr. p. 417. 1869.*). *K.*

Ueber die giftige Wirkung der Pyrogallussäure.

Personne hat in seiner Abhandlung über die Wirkung des Oleum Terebinthin. als Antidot gegen Phosphor bemerkt, dass der Phosphor dadurch seine Wirkung ausübt, dass er dem Blute den Sauerstoff entzieht und das Terpenthinöl die Sauerstoffabsorption verhindert. Personne hat nun Untersuchungen mit einem anderen Körper gemacht, welcher in alkalischer Lösung sehr schnell den Sauerstoff der Luft aufnimmt, nämlich mit der Pyrogallussäure. Er gab Hunden 2 bis 4 Grm. dieser Säure. Nach 15 Minuten trat schon die Wirkung ein, verbunden mit allen Erscheinungen der Phosphorvergiftung. 2 Grm. wirkten nach 61 Stunden tödtlich, 4 Grm. nach 50 Stunden. Werden Phosphor oder Pyrogallussäure schnell absorbirt, so erfolgt bald der Tod, indem eine wirkliche Asphyxie eintritt, geht dagegen die Absorption des Phosphors und der Pyrogallussäure langsam von Statten, so tritt eine Verfettung des Herzens und der Leber ein, an welcher Menschen und Thiere zu Grunde gehen. (*Journal de pharmacie et de chimie. Novbrheft. 1869.*).

Sch.

Ueber Corallin.

Tardieu hat mehre Vergiftungsfälle mit Corallin und Anilinroth beobachtet. Derselbe hat, um jede Verwechslung zwischen den verschiedenen zum Färben in Anwendung kom-

menden Substanzen zu vermeiden, die charakteristischen Eigenschaften derselben festgestellt.

Es sind sechs rothe Farbstoffe organischer Natur, welche in der Färberei Verwendung finden: Krapp, Cochenille, Murexid, Safflor, Anilinroth und Corallin. Die drei ersten können nur vermittelst Mordants fixirt werden, die drei letzten färben für sich allein schon.

Das mit Arsensäure dargestellte Anilinroth enthält fast immer Arsen.

Die sechs oben genannten Färbemittel zeigten folgende charakteristische Eigenschaften:

1) Das Krapproth verändert sich nicht mit Lösungen von ClH und NH^3, welche 3—4 % derselben enthalten. Es ist die beständigste der rothen organischen Farben.

2) Das Cochenilleroth wird durch NH^3-Flüssigkeit in Violett übergeführt und färbt die Flüssigkeit lebhaft violett.

3) Murexidroth wird sehr schnell durch eine Lösung von Citronensäure gebleicht.

4) Safflorroth wird vollständig entfärbt durch kurzes Kochen mit nur $1/4$ % Seifenlösung.

5) Anilinroth entfärbt sich sehr schnell mit NH^3-Flüssigkeit. Die Farbe erscheint wieder durch Säure oder Verdampfen des Alkalis.

Der Marsh'sche Apparat lässt Spuren von Arsen erkennen.

6) Das Corallinroth löst sich nicht in kaltem Wasser, verändert sich etwas in kochendem Wasser und entfärbt sich sehr schnell und vollständig in siedendem Weingeist. Alkalien verändern das Corallinroth nicht; Säuren fällen den Farbstoff in Flocken. (*Journal de pharm. et de chimie. Mai 1869.*). *Sch.*

Wirkung des Corallins auf die menschliche Haut.

Herr Bidard, Prof. d. Chemie in Rouen, erhielt vor 3 Monaten von einem ihm befreundeten Engländer ein Paar Strümpfe zugesendet. Auf dem in Lila gefärbten Grunde befanden sich als Dessin kreisförmige Linien von Seide, welche lebhaft roth gefärbt waren. Der Gebrauch dieser Strümpfe hatte nachstehende Folgen, welche durch eine Consultation zweier Aerzte in Havre constatirt wurden: Jede der rothen

Linien verursachte auf der Haut eine starke, schmerzhafte Entzündung, ein Aufschwellen ähnlich einem Brandmal. Hierauf folgte eine allgemeine Unpässlichkeit, welche den Charakter einer schwachen Vergiftung hatte und erst einer zweitägigen ärztlichen Behandlung wich. Die sehr sorgfältige Analyse und Untersuchung der Strümpfe ergab, dass die rothgefärbten Linien von Seide mit Corallin gefärbt waren, einem neuen Farbstoff, welcher aus Phenylsäure dargestellt wird. In England ist eine sehr grosse Anzahl ähnlicher Unfälle vorgekommen. (*Das Ausland, 9. Jan. 1869. Nr. 2. S. 48.*). *H. L.*

Ueber eine Vergiftung durch Corallin.

Im Mai 1868 consultirte ein junger Mann von 23 Jahren den Dr. med. Ambroise Tardieu wegen eines Ausschlages an beiden Füssen. Die Art desselben liess den Arzt locale Ursachen vermuthen. Dem war auch so. Die Strümpfe, welche der Patient seit wenigen Tagen trug, waren mit Corallin gefärbt. Mit Hülfe des Chemikers Roussin stellte Tardieu aus den verdächtigen Strümpfen einen rothen Farbstoff her, welcher in wenig Weingeist gelöst und vermittelst der Pravaz'schen Spritze einem Frosch, einem Kaninchen und einem Hunde unter die Haut injicirt wurde. Alle drei Thiere starben. Der Frosch nach vier Stunden, der Hund nach 36, das Kaninchen nach 48 Stunden. Tardieu und Roussin wiederholten diese Versuche mit reinem Corallin, welches ihnen der Entdecker desselben, Persoz, fils zur Disposition stellte. Das Corallin ist ein Derivat der Rosolsäure und diese selbst ein Derivat der Phenylsäure. Es bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Rosolsäure bei 150° C.

Ein Kaninchen, dem 10 Centigrm. injicirt wurden, starb nach 4 Tagen. Ein Hund starb nach zwei Injectionen von je 15 und 20 Centigrm. Bei der Section zeigten sich Lunge und Leber ganz gefärbt und degenerirt. Roussin hat eine Methode angegeben, um das Corallin aus den betreffenden Theilen der damit vergifteten Thiere wieder auszuscheiden. Das Corallin ist ein starkes Gift drastischer Natur und wirkt ähnlich local wie Ol. Crotonis. (*Journal de pharm. et de chimie. Aprilheft. 1869.*). *Sch.*

Ueber die Desinfection von Krankheitsgiften

hat Dr. Mecklenburg in Deutsch-Crone Versuche angestellt und gefunden, dass glycerine Lymphe (gleiche Theile vaccine Lymphe und Glycerin) weder durch gasförmiges noch durch in Wasser gelöstes Chlor, mit welchem dieselbe Tage lang in Berührung gewesen, ihre inficirende Kraft verloren, sondern stets normale Pusteln gegeben habe.

Die mit rohem Holzessig in gleicher Richtung angestellten Versuche haben zu einem sicheren Resultate noch nicht geführt.

Von 8 Kindern, welche mit durch käufliche Carbolsäure desinficirter Lymphe geimpft wurden, sind bei 3 gute Pocken gekommen. Das Lackmuspapier wurde durch die desinficirte Lymphe geröthet.

Dr. Mecklenburg wird die Versuche weiter fortsetzen und dieselben auf Rotz-, Milzbrand-, Schafpocken- und Schankergift ausdehnen. (*Berl. klin. Wochenschr.*). *Hbg.*

Ueber die Vergiftung des Foetus von Clouet fils.

Zwar haben Constantin Paul, Lizé, Ladreit und Bergeron nachgewiesen, dass bei Blei-, Quecksilber u. a. technischen Vergiftungen Schwangerer auch die Leibesfrucht in Mitleidenschaft gezogen wird und häufig Abortus erfolgt; allein diese Untersuchungen waren stets in rein pathologischem Interesse angestellt und die forensich chemische Nachweisung der qu. Gifte auch im Organismus der Leibesfrucht bisher ganz vernachlässigt worden. Erst Leudet (Rouen) prüfte, ob bei Phosphorvergiftung einer jungen, rasch verstorbenen Frau ein Uebergang des P aus dem mütterlichen in den kindlichen Organismus stattgefunden habe. In den Leichenresten der Frau war P leicht, in denen des Foetus dagegen nur in Spuren nachweisbar, während die Oxydationsproducte des P: phosphorige und Phosphorsäure, in grössren Mengen vorhanden waren. Da die toxische Natur der letzeren in neuerer Zeit sehr problematisch geworden ist, so musste es darauf ankommen, fest zu stellen, ob ein der Mutter gereichtes Gift auch aus den Organbestandtheilen des Foetus zu isoliren ist, oder nicht. Da nächst Phosphor die Kupfersalze (!) in Frankreich am häufigsten zu Giftmorden dienen, so erhielt ein trächtiges Kaninchen längere Zeit kleine Dosen bas. essigsaures Kupferoxyd und wurde später

getödtet. In den Leichen der 5 jungen im Uterus vorgefundenen Kaninchen war Kupfer leicht und sicher nachweisbar und glaubt Verf., dass er in dem oben erwähnten menschlichen Foetus nur deswegen so wenig P aufgefunden habe, weil die bei Oxydation des P resultirenden Säuren in das die Leber umspülende Wasser über- „und mit Ammoniak lösliche Verbindungen" eingegangen seien. Der Mangel einer sauren Reaction genannter Flüssigkeit scheint diese Annahme zu bestätigen. Um ferner zu constatiren, ob auch im fötalen Organismus, ganz so, wie in dem des erwachsenen Thieres, resp. Menschen, das Kupfer vorzugsweise in der Leber deponirt wird, wurde obiges Experiment bei einem zweiten trächtigen Kaninchen wiederholt und sowohl Stücken der Leber, als diesen an Gewicht gleiche Muskelnpartikeln der Kaninchenfötus vergleichend quantitativ auf Kupfer untersucht. Die nach Pelouze's Methode ausgeführte Titrirung des Cu ergab in Leber und Muskeln genau denselben Kupfergehalt, woraus folgt, dass die Vergiftung des Foetus von derjenigen der Mutter darin verschieden ist, dass bei ersterem Kupfer in sämmtlichen Organbestandtheilen gleichmässig abgelagert, und nicht wie beim Erwachsenen vorzugsweise in der Leber deponirt wird. (*Journ. de chimie méd. Juillet. p. 309—316. 1869.*).

K.

Dispensaries.

In den grösseren Städten Englands und Amerikas finden sich an bestimmten Plätzen jedes Stadtbezirks Aerzte ein, um die sich vorstellenden Kranken anzuhören, zu untersuchen und ihnen ärztlichen Rath zu ertheilen oder auch etwas zu verschreiben. Dies alles geschieht unentgeltlich. Die Commune besoldet die Aerzte und bezahlt die von denselben verschriebenen Arzneien. Wie diese Anstalten vom Volke benutzt werden, mag ein Beispiel beweisen.

In Brooklyn bei New-York, der Stadt, in welcher die meisten vermöglicheren anglo-amerikanischen new-yorker Kaufleute ihre Wohnungen haben, erhielten 6000 Patienten ärztlichen Beistand und wurden für dieselben 11000 Recepte verschrieben.

Hbg.

C. Literatur und Kritik.

Chemisches Apothekerbuch. Theorie und Praxis der in pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch-, technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten. Von Adolf Duflos, Dr. der Philosophie und der Medicin, Königl. Geheimen Regierungsrathe und Professor. Fünfte Bearbeitung. Nebst Hülfstabellen für die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien und vergleichender Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate der Pharm. Germaniae, der Pharm. von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland, wie der von Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein.
Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen. Ferdinand Hirt, Verlags- und Königl. Universitäts-Buchhandlung. Breslau 1867. XXXII und 910 Seiten in gross Octav. Preis 6 Thlr. 20 Sgr.

Das Bild des ehrwürdigen Herrn Verfasser ziert das zweite Blatt dieser seiner Lebensarbeit, welche er „seinen geliebten Schülern als ein Vermächtniss widmet."

Auch die vorliegende neue Bearbeitung soll dem angehenden Pharmaceuten als Leitfaden bei seinen academischen und Privatstudien, dem practischen Apotheker als Führer und Rathgeber bei seinen chemischen Arbeiten dienen.

Um den für die Erweiterungen dieser neuen Bearbeitung nothwendigen Raum ohne übermässige Bogenzahl zu gewinnen, hat der Druck eine compressere Einrichtung erfahren und ausserdem sind auch die einzelnen Paragraphen, welche von der Prüfung der einzelnen Präparate auf Aechtheit und Güte handeln, kürzer als früher abgefasst und ist wegen des Specielleren auf die von dem Herrn Verf. in 3. Aufl. herausgegebene Schrift:

„Die Prüfung chemischer Arzneimittel" verwiesen worden.

Dagegen ist der der anorgan. chem. Analyse gewidmete Theil nicht allein unverkürzt geblieben, sondern auch mit werthvollen Zusätzen vermehrt worden. Nur der Abschnitt, welches speciell von der forensischen Ausmittelung der Gifte handelt, ist in dieser neuen Ausgabe weggeblieben, hauptsächlich weil der Hr. Verf. diesem Theile der chem. Analyse eine ausführlichere und vollständigere Bearbeitung gewidmet hat, welche gleichzeitig unter den Titel „die Prüfung chemischer Gifte" in dems. Verlage erschienen ist.

Die Uebersicht des Inhaltes (S. IX—XXIII) lässt die ungemeine Reichhaltigkeit desselben wohlgeordnet überblicken. Derselbe theilt sich in:

I. Chemische Grundbegriffe (S. 3—88),

II. Angewandte Chemie (S. 89—710),

III. Chemische Analyse (S. 711—781),

IV. Hülfstabellen für die Praxis der pharmaceutischen Laboratorien (S. 785—810),

V. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate (S. 811—873) und

VI. Alphabetische Uebersicht der vorkommenden deutschen und lateinischen Benennungen (S. 875 — 899). Die Seiten 900 — 910 (Schluss) enthalten Anzeigen anderer Werke von Duflos und anderen Autoren, aus F. Hirts Unternehmungen. Eine Anzahl von Zusätzen und Verbesserungen hat auf S. XXV — XXXII ihre Stelle gefunden. Auf S. 810 ist der sich bietende Raum benutzt worden, um das Gesetz, betreffend das Preussische Medicinalgewicht (Einführung des Grammengewichtes), aufzunehmen.

I. Chemische Grundbegriffe. Die Ueberschriften der einzelnen Paragraphen lauten:

Definition und Gegenstand der Chemie; die atmosphärische Luft; vom Sauerstoff; vom Wasser (physikalische und chem. Verhältnisse); vom Wasserstoffe; von den Verbindungsverhältnissen der chem. Elemente; Allotropie und Isomerie; Entstehung und Umwandlung zusammengesetzter Körper.

Bei der Besprechung des Wassers werden gelegentlich auch die Krystallsysteme, Maas und Gewicht abgehandelt, ferner die Aggregatzustände, die Wärmelehre; früher schon bei der atmosph. Luft geschieht des Thermometers Erwähnung, des Barometers etc.

Sehr instructiv ist die Auswahl von Beispielen von Krystallgestalten aus dem Bereiche der Mineralogie und Chemie (S. 28 — 31) mit Abbildungen. Das Verzeichniss der in den Text dieses Werkes aufgenommenen 181 Abbildungen findet sich auf S. XXIV und füllt mit kleinster Schrift die ganze Seite. Erwähnung verdienen: Calorimeter nach Lavoisier, Hygrometer nach Daniel, Fahrenheit's Senkwaage, Filtrirvorrichtung nach Berzelius, Liebig's und Mitscherlich's Destillirapparate, Apparat zur Reduction durch Wasserstoffgas.

Die Aequivalente der Elemente (S. 73) sind mit Grundlegung des Wasserstoffaequivalentes H = 1 aufgeführt, wobei irrthümlich Bi = 104 (aber auf S. 594 richtig Bi = 208) und Magnesium Mg = 12,7 (aber auf S. 496 Mg richtig = 12) gesetzt ist. S. 75 finden wir die thermischen Aequivalente.

Die Classification der Elemente geschieht (S. 77 — 83) wie folgt:

I. Oxygenoïde: A) absolute oder ausschliessliche: O und F;
B) amphotere: a) Thionide: S, Se, Te;
b) Chloroïde oder Halogene: Cl, Br, J;
II. Hydrogenoïde: C) Metalloïde:
a) oryktogene: P, B, Si; b) organogene: H, C, N;
(Ametalle.)

D) Metalle.

a) Alkalimetalle: K, Na, Li, Cs, Rb; Ca, Ba, Sr;
b) Erdmetalle: Mg, Al, Be, Zr, No, Th, Y, Tb, E;
c) Erzmetalle: α) Unedle;

αα) auf nassem Wege durch HS nicht in Schwefelmetalle umzuwandeln:
Ce, La, Di, Ti, Ta, Nb, Cr;

ββ) bei Ueberschuss von Mineralsäure durch HS nicht in Schwefelmetalle umzuwandeln:
Va, Mn, Fe, Co, Ni, U, Zn, Jn;

γγ) bei Anwesenheit überschüssiger Mineralsäure durch HS in Schwefelmetalle umzuwandeln:
Cd, Cu, Pb, Tl, Bi; Sn, W, Mo, Sb, As, Os, Ru;

β) Edle.
Rh, Jr, Pd, Pt, Au, Ag, Hg. —

Die 3 letzten Paragraphen des allgemeinen Theiles handeln von der Entstehung und Umwandlung zusammengesetzter Körper, vom sogenannten Status nascens, richtiger Status nascendi (Verf. schreibt überall in statu nascente, so S. 111, 152, 179, 224, 239, 240, 256, 260, 288, 332), von Fermenten. Nach ihm „ist es eine Verkennung und falsche Auslegung des thatsächlichen Vorganges, wenn diese Organismen (Pilze, Infusorien) selbst als die Erreger der Gährung oder Fäulniss und umgekehrt Gährung und Fäulniss als Erzeuger dieser Organismen bezeichnet wurden." Man kann den letzten Theil dieses Satzes unterschreiben, ohne mit dem ersten Theile desselben übereinzustimmen.

II. Angewandte Chemie. A) Ametalle (S. 91 — 410). B) Metalle (S. 410 — 710).

Die Betrachtung der Elemente und ihrer pharmaceutisch oder technisch wichtigen Verbindungen geschieht in der Reihenfolge gemäss der oben mitgetheilten Classification: dem Sauerstoff folgt das Fluor; beim Sauerstoff ist das Wasserstoffhyperoxyd, beim Fluor ist der Fluorwasserstoff und die Kieselflusssäure abgehandelt.

Unter Schwefel werden auch die Säuren desselben, sowohl die Sauerstoff-, als die Wasserstoffverbindungen desselben vorgeführt, ebenso bei Chlor, Brom u. Jod, bei Phosphor. Dem Bor folgt die Borsäure, dem Kiesel die Kieselsäure, die Gläser, das Chlorsilicium; dem Wasserstoff sind unter Nr. 12. nur 4 Zeilen gewidmet, da das Wissenswürdige über ihn und das Wasser im 1. Theile ausführlich mitgetheilt ward. Folgt unter 13. der Kohlenstoff mit seinen Oxyden, Schwefel- und Chlorverbindungen, Hydrüren, sogenannten Hydraten (Kohlenhydraten), Pectinkörpern, Fetten, Harzen, Wachsen, flüchtigen Fettstoffen (alias äther. Oelen), Alkoholen, Aldehyden, Aetheren und dem grösseren Theile der organischen Säuren (S. 164 — 322). Die Betrachtung des Stickstoffs und seiner Verbindungen, Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen (Salpetersäure etc., Ammoniak, Ammonium und dessen Salze), substituirte Ammoniake und diesen verwandte Körper, stickstoffhaltige organ. Basen (Alkaloïde) und Kohlenstickstoff (Cyan und die demselben sich anreihenden Verbindungen, Amygdalin, äther. Bittermandelöl, Harnstoff, Harnsäure) füllen die Seiten 312 — 410.

B. Metalle, von 15. Kalium bis 64. Quecksilber (S. 410 — 710). Sie werden in der Weise beschrieben, dass zuerst die Metalle selbst, dann ihre Oxyde, Oxydhydrate, Sauerstoffsalze (mit anorganischen und organ. Säuren), dann ihre Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide betrachtet werden, so weit diese Verbindungen pharmaceutisches oder techn. Interesse besitzen. Beispielsweise beim Kalium: Kaliumoxydhydrat, kohlensaures Kali, rohes, gereinigtes und ganz reines, zweifach kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures, salpetrigsaures, chlorsaures, saures oxalsaures, saures und neutrales weinsaures Kali, Ammoniakweinstein, Seignettesalz, Boraxweinstein, essigsaures Kali, Kalischwefellebern, Chlor-, Brom-, Jodkalium, Cyankalium, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, Nitroprussidkalium und Rhodankalium.

Um die Behandlung der einzelnen Stoffe zu zeigen, wähle ich den Schwefel als Beispiel. Wir werden belehrt über das Vorkommen desselben, über seine Erkennung in Schwefelmetallen und in organischen Körpern, seine quantitative Bestimmung, dessen Gewinnung, Eigenschaften, Formen (octaëdrischer, prismatischer und amorpher Schwefel), sein chemisches Verhalten (Sulfobasen, Sulfosäuren, Sulfosalze) das allgemeine Verhalten der Schwefelmetalle, die Sauerstoffsäuren des Schwefels (Mono- und Polythionsäuren), über gereinigten Schwefel, Schwefelmilch und Schwefelbalsam.

Aus der Reihe der Metalle nehme ich das Eisen als Beispiel: Vorkommen (als Magneteisenstein, Eisenglanz und Rotheisenstein, Spatheisenstein, Thoneisenstein, Bohnerz, Raseneisenstein oder Sumpferz), Gewinnung des Eisens, Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl, reines Eisen, Verhalten gegen Luft, Wasser und Säuren, in der Hitze. Eisensauerstoffverbindungen, Eisenoxydulsalze, ihr Verhalten gegen Reagentien, Eisenoxydsalze desgl., Verhalten vor dem Löthrohre, quantitat. Bestimm. d. Eisens, Ferr. pulveratum, Ferrum hydrogenio reductum, Ferr. limatum. Folgen die zahlreichen Eisenpräparate, aus denen ich die Gruppe der phosphorsäurehaltigen heraushebe: Blaues phosphorsaures Eisenoxydoxydul, weisses phosphorsaures Eisenoxyd, pyrophosphorsaures Eisenoxyd und dessen Verbindung mit pyrophosphorsaurem Natron.

Den seltenen Elementen, namentlich den durch Spectralanalyse entdeckten ist in genügender Weise Raum gegönnt. Bei Besprechung von Caesium und Rubidium werden in einer Anmerkung die Zerlegung des farblosen Lichtes durch das Prisma, die Frauenhofer'schen Linien und der Spectralapparat von Bunsen und Kirchhoff behandelt, der letztere abgebildet und eine sauber ausgeführte Tafel mit den farbigen Spectralbildern der Alkalimetalle (Druck dieses Spectralbildes von J. H. Meyer in Braunschweig) beigefügt. Besonders eingehend sind die giftigen Metalle abgehandelt: dem Arsen und seinen Verbindungen, z. B. werden $21\frac{1}{2}$ Seiten eingeräumt und zur Erläuterung 12 nette Abbildungen beigegeben. Mit Bedauern vermisse ich bei dem Arsenreductionsapparate Fig. 147 die Namen der Analytiker R. Fresenius und von Babo. Ebenso erschöpfend sind die Capitel über Antimon und Quecksilber. (Dem letzteren werden über 30 Seiten gewidmet).

Die Bearbeitung der Säureradicale und Säuren hat mit grosser Umsicht stattgefunden und ist die Darstellung sowohl der anorganischen als der organischen mit netten Abbildungen zweckmässiger Apparate illustrirt, so die der SO^2, des HS, des Chlorgases und Chlorwassers, der HCl, HBr, der PO^5, CO^2, der NO^5, der Ameisensäure, der Essigsäure (zu deren Gewinnung der Hr. Verf. noch, trotz Mohr's verwerfendem Urtheil, die Benutzung des sauren schwefelsauren Kalis vorschreibt), der Baldriansäure, der Benzoësäure, der Gerbsäure.

Dem Kohlenstoff und Stickstoff, als den Radicalen der organischen Verbindungen, ist grosse Sorgfalt zugewendet. Bei dem ersteren wird die Elementaranalyse eingehend besprochen und mit instructiven Abbildungen erläutert. Es werden uns mikroskopische Bilder von Stärkemehlformen, Baumwollen-, Leinen-, Wollen- und Seidenfaser vorgeführt (Copieen nach Schleiden'schen Bildern).

Die Abkömmlinge der Alkohole, die Aetherarten (der Hr. Verfasser nennt sie Aethere, welches meinem Gefühle nach ein unstatthafter Pluralis, denn wir sagen die Gespenster, die Fenster, Häuser, Läufer, Männer, Meiler, Seiler etc.), die gechlorten Chloräthyle, das Chloroform, die Alkoholene, das Chloräthylen sind meisterhaft behandelt und mit zierlichen Abbildungen von Apparaten illustrirt. Die Zerreissung der organischen Verbindungen in Abkömmlinge von C und solche von Stickstoff und Einschiebung derselben zwischen die anorganischen ist nicht zum Vortheile des Buches geschehen. Wir suchten z. B. vergebens nach den sogenannten Proteïnsubstanzen! Wenn man auch den Namen perhorrescirt, so ist doch die Sache einer Besprechung von chemischer Seite auch für den Pharmaceuten sehr würdig. Ich erinnere nur an die Lehre vom Blutnachweis, an die Milch, an das Fleischextract, die Hefe, die Fermente des Amygdalins, des Senfsamens, an die leimgebenden Gewebe, Hirschhorngelée, Unterscheidung von Wolle und Seide! Die Bilderchen sind im

Buche, aber die Erklärung fehlt. In den Anhängseln des Buches finden wir die Zersetzungsproducte der Eiweisskörper Leucin und Tyrosin erwähnt (S. XXX u. XXXI), des Pepsins (S. 850), aber diese Dinge stehen zusammenhangslos da. Harnstoff und Harnsäure werden dagegen auf 9 Seiten abgehandelt.

Die Formulirung der chemischen Verbindungen in dem Buche ist eine exacte und nette; für den Darsteller von Präparaten, und das ist doch vor allen Dingen der pharmaceutische Chemiker, handelt es sich um Schärfe der Vorschrift und diese ist allein zu erreichen durch eine klare Erkenntniss des chemischen Processes auch in quantitativer Beziehung. Die chemische Gleichung hat diese Beziehung in einfachster Weise auszudrücken.

Die Vorschriften und Erläuterungen zu den pharmaceutischen und techn.-chem. Präparaten sind practisch und zutreffend. Die Beschreibungen der qualitativen Reactionen und der Prüfungen der Präparate sind meisterhaft und erinnern an die classischen Diagnosen in L. Gmelin's Handbuch der Chemie. Die Auswahl der Methoden zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Stoffe ist eine sehr umsichtige, den Verhältnissen der Pharmaceuten angepasste.

Die Notizen über natürliches Vorkommen, über technische Gewinnung im Grossen sind zwar ziemlich kurz gehalten, treffen aber meistens die Hauptsache. Die Geschichte der einzelnen Elemente und wichtigen Verbindungen ist mitunter etwas stiefmütterlich behandelt. Um nur eins zu erwähnen, beim Phosphor ist nur Brandt erwähnt und Kunkel's mit keinem Worte gedacht. Und doch sagt noch Lavoisier: c'est en 1667 que la decouverte en fut faite par Brandt, qui fit mystère de son procédé; bientôt après Kunkel découvrit le secret de Brandt; il le publia, et le nom de phosphore de Kunkel qui lui a été conservé jusqu'à nos jours, prouve que la reconnaissance publique se porte sur celui qui publie, plutôt que sur celui qui découvre, quand il fait mystère da sa decouverte." (Traité élémentaire de chimie, II. edit. tom. I., pag. 223; Paris 1793).

III. Chemische Analyse. Auf 71 Seiten wird die qualitative Analyse anorganischer Substanzen und einiger organischen Säuren in meisterhafter Weise gelehrt und durch instructive Abbildungen illustrirt; sowohl die Analyse auf trocknem, als die auf nassem Wege. Im Anhange findet sich ein Gang zur qualitativen Prüfung der Harnsteine und zur quantitativen Untersuchung von Guano. Zu den im Wasser löslichen Bestandtheilen des ächten Peruguanos gehört auch oxalsaures Ammoniak und nicht bloss schwefels. Alkalisalze, H^4NCl, phosphorsaures und schwefels. Ammoniak.

IV. Die Hülfstabellen, 26 an der Zahl, sind theils solche über Spannkraft und Dichte des Wasserdampfs, theils zur Vergleichung der Gewichte, der Araeometergrade, der spec. Gewichte alkoh. Flüssigkeiten, der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, alkalischer Laugen und vieler Salzlösungen (letztere nach G. Th. Gerlach), der Aetzammoniakflüssigkeit (nach Carius), des Siedepunkts wässriger Salzlösungen (nach Legrand).

V. Die vergleichende Uebersicht der Nomenclatur von Arzneipräparaten der auf dem Titel genannten Pharmacopöen, besteht nicht bloss aus trocknen Namenregistern, sondern enthält reichliche interessante Zusätze über die verglichenen Arzneimittel, so z. B. über Digitalin, Pepsin, Chininpräparate, Argent. nitric. cryst. u. fusum (welches letztere nach R. Weber zuweilen AgO,NO^3 enthält).

Die vergleichende Uebersicht ist gegeben:

1) für Pharm. Germaniae (1865), Ph. bor. (1862), Ph. helvetica (1865), british Pharm. (1864), Ph. française (1866) und russische Ph. (1866).

2) für Pharm. française und Pharm. Germaniae.

3) für Pharm. bor. ed. VII, ed. VI, Ph. Germaniae, Ph. hannov., Ph. Hassiae und Ph. slesv. hols.

VI. Das doppelte Register 1) der deutschen und 2) der lateinischen Benennungen ist ein ausführliches und vollständiges.

Die Ausstattung des Werkes von Seiten des Herrn Verlegers ist eine ausgezeichnete zu nennen, das Papier weiss und fest, der Druck scharf und correct. Druckfehler sind mir nur äusserst wenige aufgestossen. Für Fluor steht bald F, bald Fl (S. 93).

Sauergehalt, anstatt Sauerstoffgehalt (S. 125, Z. 1 von unten);
$C^{18}H^{4}O^{10}$, anstatt $C^{8}H^{4}O^{10}$ (S. 282 Z. 24 von oben),
empyrisch, statt empirisch (S. 290 Z. 17 v. unten),
χωϑη, statt χωδη (S. 361), Solensäure, statt Selensäure (S. 763 Z. 13 von oben).

Das vorliegende Werk gehört zu der seltenen Art von Schriften, die von Jung und Alt gern und immer mit Nutzen gelesen werden. Möge der verdienstvolle Herr Verfasser noch viele Jahre die wohlverdiente Ruhe seines Lebensabendes geniessen und sich an dem Gedeihen der Pharmacie erfreuen, für deren Emporhebung zu einer von Wissenschaft durchdrungenen Kunst er redlich das Seine in einer langen Jahresreihe beigetragen hat.

Jena, den 31. Dec. 1869. *H. L.*

Gesetz-Entwurf, um die Ausübung der Pharmacie und den Verkauf der Gifte zu reguliren, so wie die Fälschung der Droguen und Medicinen zu verhüten, berichtet und discutirt in der 17. jährlichen Sitzung der amerikanischen pharmaceutischen Association in Chicago im September 1869, publicirt durch den bleibenden Sekretair J. M. Maisch in Philadelphia.

(Draft of a law, to regulate the practice of Pharmacy etc. 1869.).

Dieser Gesetz-Entwurf, welcher den Titel bekommen soll „Pharmacie- und Gift-Acte" enthält die vorzüglichsten Punkte des englischen Gesetzes über diesen Gegenstand, wie auch gleichzeitig in Canada eine Copie des englischen Gesetzes zur Annahme vorgelegt worden ist.

Er wurde in der 17. jährlichen Sitzung des Amerikanischen Apotheker-Vereins in Chicago vorgelegt, debattirt und dabei anerkannt:

dass die Mitglieder mit Beunruhigung und Bedauern die reissende Vermehrung der Anzahl von Unfällen bemerkten, welche durch Missgriffe und Dispensions-Fehler entstanden und dass sie ernstlich wünschten, diese Unfälle zu verhindern und zu controliren;

dass sie die Unwissenheit und Unverantwortlichkeit Vieler, welche die Pharmacie ohne genügende Qualification ausübten, als die Hauptursache dieser Zufälle ansehen;

dass ein gewisser Grad von Erziehung und Qualification durch das Gesetz bestimmt sein sollte, und dass alle geeigneten Mittel, Personen für so wichtige Verpflichtungen zu erziehen und zu qualificiren, mehr Aufmunterung und Schutz vom Gesetz haben sollten, als dies bisher gethan wurde, und bestimmt:

dass desshalb dieses Gesetz sollte gedruckt und zehn Copien an die Gouverneure der verschiedenen Staaten gesendet werden.

Das Gesetz selbst besteht aus 18 Theilen (Sectionen), einer Anzahl von Formularen (Schedules) und einem pro memoria aus 14 Artikeln, welche nähere Bestimmungen enthalten.

Das Wesentlichere des Gesetzes ist:

Niemand soll nach einem gewissen Tage ein pharmaceutisches Etablissement halten, oder führen, als ein registrirter Pharmaceut.

Nur ein Graduirter der Pharmacie oder ein practischer Pharmaceut, oder ein practischer Assistent soll diesen Titel erhalten.

Graduirte der Pharmacie sind jene, welche von einem in- oder ausländischen Collegium der Pharmacie approbirt sind.

Practische Pharmaceuten solche, welche zur Zeit der Einführung dieses Gesetzes sich im Besitze eines pharmaceutischen Etablissements befinden.

Practische Assistenten solche, welche 21 Jahre alt sind, 4 Jahr in einer Pharmacie servirt und ein Examen vor dem pharmaceutischen Collegium bestanden haben.

Ein solches Collegium soll in jedem Staate durch Ernennung von 7 Personen durch den Gouverneur gebildet werden, welche er aus 20 von den pharmaceutischen Lehranstalten und Associationen des Staates vorgeschlagenen Pharmaceuten und Professoren gewählt hat. Dieses soll die Examinationen und Prüfung der Legitimationen vornehmen, die Registration der Pharmaceuten dirigiren und jährlich dem Gouverneur einen Bericht über den Zustand der Pharmacie abstatten. Der Gouverneur soll ferner einen Registrator der Pharmaceuten ernennen.

Bei diesem sollen sich alljährlich alle zur Registrirung berechtigten Pharmaceuten mit Einsendung eines Thalers, Practicanten eines Viertel-Thalers, melden, und der Registrator soll jährlich eine Liste der registrirten Pharmaceuten drucken lassen und den Gerichtshöfen und den einzelnen Pharmaceuten zusenden.

Alle, welche ohne registrirt zu sein, pharmaceutische Geschäfte betreiben, verfallen in Strafe.

Doch soll es in ländlichen Gegenden, wo innerhalb dreier Meilen kein registrirter Pharmaceut ist, erlaubt sein, sich für den Gifthandel eine Licenz vom Registrator zu verschaffen.

Nach dieser Zeit soll es nicht mehr erlaubt sein, irgend ein Gift ohne seinen Namen, das darauf bemerkte Wort, „Gift" und den Namen und Wohnplatz des Verkäufers zu verkaufen.

Ferner soll der Verkauf zugleich mit dem Namen des Käufers in ein besonderes Buch (Giftbuch) notirt werden.

Recepte, welche Gifte vorschreiben, müssen besonders aufbewahrt werden.

Wer irgend eine Medicinal-Substanz verfälscht, soll mit einer Strafe nicht über 1000 Thaler bestraft werden.

Alle anderen Gesetze über Pharmacie sollen durch diese Pharmacie- und Giftacte aufgehoben werden.

Dieses Gesetz, wenn es in Kraft tritt, dürfte in den pharmaceutischen Verhältnissen der Vereinigten Staaten mehr Ordnung, Sicherheit

und Verantwortlichkeit hervorbringen und zeigt, dass Gesetze einer völligen Gesetzlosigkeit vorgezogen werden.

Rehden, den 8. Januar 1870.

L. Hoffmann.

Industrieblätter von Dr. H. Hager und Dr. E. Jacobson.

„Die von den Genannten im Jahre 1864 begründeten „Industrie-Blätter" werden vom Januar 1870 ab in erweitertem Umfange im Verlage von R. Oppenheim in Berlin erscheinen.

Es ist dieser Wochenschrift die weiteste Verbreitung nicht nur bei Gewerbtreibenden, sondern überhaupt in den Familienkreisen Gebildeter zu wünschen, da die Industrie-Blätter nach zwei Seiten hin gemeinnützig zu wirken bestrebt sind.

Einerseits suchen die Industrie-Blätter ihre Leser mit den neuesten Erfindungen und Verbesserungen in Gewerbe und Industrie bekannt zu machen, ohne sich in specielle Fächer der Technik zu verlieren, und bringen gemeinverständliche Mittheilungen über Hauswirthschaft und Gesundheitspflege, andererseits wirken sie durch Mittheilung über die jeweilig bekannt gewordenen Verfälschungen von Nahrungsmitteln, Waaren, Münzen etc. und deren Erkennung warnend und belehrend und klären das Publicum durch Veröffentlichungen über Werth und Zusammensetzung der üppig wuchernden medicinischen sogen. Geheimmittel auf.

Die eben erschienene Probenummer der Industrie-Blätter enthält Folgendes: Ueber Wolfram und seine technische Verwendung. — Dr. Kriebel's Migräne-Pulver. — Hufeisen für Pferde bei Winterglätte (mit Abbildungen). — Herr Lavedan, der Bruchband-Professor, Inhaber der Altonaer silbernen Medaille. — Zukunftsmaschinen. — Pepsin-Essenz. — Wäsche-Zeichen-Necessaire. — Gefälschter Thee. — J. v. Liebig's Conservirung von Fleisch. — Masson's Verfahren, baumwollenem Nähzwirn grössere Haltbarkeit zu geben. — Kiesellack. — Flüssiges Feuer. — Bücherschau."

Diesen mir von der Redaction der Industrieblätter mit Probenummer eingeschickten Bemerkungen füge ich hinzu, dass die Industrieblätter auch im pharmaceut. Publicum die grösste Beachtung verdienen, da sie den medic. Geheimmittelschwindel energisch bekämpfen.

H. L.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCI. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Die Darstellung des salpetersauren Silberoxydes;

von Dr. Mierzinski.

So einfach dieselbe auch zu sein scheint, bietet sie dennoch verschiedene Schwierigkeiten dar und ist mit vielem und grossen Risico verbunden, wenn etwa Methoden angewendet werden, welche, wenn auch theoretisch völlig richtig, doch für die Praxis unpassend sind. So erhält man, beispielsweise, nach der von Gräger zuerst angegebenen und von Hager modificirten Methode nach vielem Hin- und Her-Manipuliren wohl völlig reines Silbernitrat; ein praktischer Apotheker jedoch, welcher die dazu verwendeten Materialien, Zeit etc. berechnet, wird sich dieser Methode, und überhaupt landläufiger Silbermünzen, bei der Bereitung dieses Präparates nicht bedienen, da für ihn kein Gewinn, wohl aber Verlust erwachsen würde. Die einfachste und durch Nichts weiter zu ersetzende Methode ist die nachstehende, aus vieljähriger Praxis entstammende. Bei der Bereitung muss man sogenanntes Feinsilber, nie stark kupferhaltige Silbermünzen, als den Ausgangspunkt annehmen. In eine Porzellanschale giesst man das entsprechende Gewicht völlig reiner chlorfreier Salpetersäure von 1,20 — 1,18 spec. Gew. soviel, dass die Schale von der Säure zur Hälfte gefüllt wird, setzt auf diese einen entsprechend grossen Trichter umgekehrt auf, so, dass die überspritzende und condensirte Flüssigkeit an den Trichterwänden in die Schale zurück-

fliessen kann. Man giebt nun nach und nach das Silber in die Säure, und erwärmt die auf einem Sandbade stehende Schale. Sobald sich alles gelöst hat, wird ohne zu filtriren, die Lauge in derselben Schale völlig eingedampft, eingetrocknet und das Salz geschmolzen. Ich bemerke hier, dass diese Schmelzung nie soweit getrieben werden darf, dass sich das Kupfernitrat zersetzt, wie vielfach empfohlen wird. Unbestritten steht es fest, dass sich in einer Kupfer- und Silbernitrat enthaltenden Lösung zuerst das Erstere, sodann erst die Silberverbindung zersetzt, soviel stehet aber andrerseits ebenfalls fest, dass der Moment, wann die Zersetzung des Kupfernitrates beendet ist, und die des Silbernitrates anfängt, durch kein äusserliches Zeichen erkennbar ist, und dass es daher jedes Mal geschieht, dass entweder das Kupfernitrat noch nicht völlig reducirt, oder aber dass sich nebenbei bereits Silbernitrat zersetzt hat. Wird jedoch, wie ich bereits erwähnte, die Lösung bloss einfach geschmolzen, was wegen Entfernung der überschüssigen Säure geschieht, so muss der Rückstand, schmutzig weiss grünlich, nicht aber grau oder gar schwarz aussehen.

Nachdem der Kuchen kalt geworden ist, wird derselbe in warmem destillirten Wasser gelöst, und die Lösung durch ein, mit Sorgfalt bereitetes, Asbestfilter filtrirt, nie aber durch Papier!! Ein solches Asbestfilter hält lange Zeit aus, sobald der Trichter, was überhaupt geschehen muss, durch eine Glasplatte vor Staub geschützt wird. Die filtrirte, neutrale, Lösung wird mittelst chemisch reiner, verdünnter Salpetersäure schwach sauer gemacht, und auf dem Sandbade so weit eingedampft, dass man beim Blasen über die Oberfläche der Lauge einen schwachen, schaumartigen Anflug bekommt.

In diesem Falle wird die Schale herabgenommen und an einen staubfreien Ort zum Krystallisiren gestellt. Nach 12 bis 16 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, selbe wiederum wie früher eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt, während die jedesmal erhaltenen Krystalle auf einen Trichter gebracht und mit destillirtem

Wasser abgewaschen werden. Nur dann kann man schöne, ausgebildete Krystalle erhalten, wenn die Lauge angesäuert und langsam an einem ruhigen Orte zum Krystallisiren hingestellt worden ist. Aus neutraler Lauge erhält man unscheinbare, weiche, unregelmässige Krystalle, welchen, im Falle selbe geschmolzen werden sollen, jedesmal einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden müssen.

Da meistentheils geschmolzener Silbersalpeter verlangt wird, so ist es in diesem Falle gar nicht nöthig, die erst erhaltene Silberlösung einzudampfen und zu schmelzen, sondern diese wird gleich filtrirt und bis zu dem vorbemerkten Punkte eingedampft, und die erhaltenen, abgewaschenen Krystalle zum Schmelzen verwendet. Dies letztere geschieht in einer kleinen, mit einer Handhabe und Tülle versehenen Porzellanschale. (Zum Füllen der üblichen Formen genügt eine Schale von $^1/_4$ Pfund Fassungsraum). Die Formen werden mit fein gepulvertem Talk (Talcum venet.) öfters rein geputzt, und nicht zu heiss gehalten. Beim Schmelzen ist weder eine schwache noch starke Hitze zu halten, es ist die Schmelze weder zu heiss noch zu kalt einzugiessen; den richtigen Punkt trifft man, sobald sich beim schwachen Ueberblasen über die Schmelze Anzeichen einer Haut zu bilden anfangen. Sobald die Masse erstarrt ist, wird die Form geöffnet, die Stängelchen werden von ihrem Gussansatz befreit, (welcher wiederum mit verschmolzen wird), und in Gläser gegeben. Jedes Berühren mit den Händen, mit Papier u. dgl. m. ist unstatthaft. In dieser Art erhält man durch mehrmaliges Krystallisirenlassen den bei weitem grössten Theil (die Hälfte mehr an Gewicht) des ursprünglich verwendeten Feinsilbers als Silbersalpeter. Im Rest concentrirt sich alles im Silber befindliche Kupfer. Sobald aus der Mutterlauge grüngefärbte, also kupferhaltige Krystalle anschiessen, werden diese gelöst mit der Mutterlauge vereinigt und das Silber als Chlorsilber ausgefällt.

Dieses letztere wird vollkommen ausgewaschen. Nachdem ich verschiedene Methoden, sowohl auf trocknem, wie auf nassem Wege ohne den verlangten Erfolg versucht, gab

mir nachstehendes Verfahren das beste Resultat. Das vollkommen ausgewaschene noch feuchte Chlorsilber brachte ich mit dem doppelten Gewichtstheile Kalilauge von 1,25 spec. Gew. in eine Porzellanschale, welche bloss zur Hälfte mit dem Gemische angefüllt war; dasselbe wurde zum Sieden gebracht und darin durch 8 bis 10 Minuten erhalten. Hierauf setzte ich unter Umrühren in ganz kleinen Portionen Glycerin zu, solange, bis der Niederschlag schwarz und die darüber stehende Flüssigkeit eine schmutzig hellbraune Farbe angenommen hatte. Ich liess noch einige Minuten kochen, sodann erkalten, brachte den Niederschlag auf ein Filter, und wusch zuerst mit destillirtem Wasser, sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und zuletzt wiederum mit destillirtem Wasser völlig aus und trocknete den grauweissen Niederschlag. Wurde derselbe auf etwa 200°C. erhitzt, so nahm er eine mattweisse, silberähnliche Farbe an. Ein in dieser Weise bereitetes Silbermetall ist völlig frei von Kupfer.

Der Zusatz von Glycerin muss, wie bereits angedeutet, in sehr kleinen Portionen geschehen, da in Folge der stürmischen Reaction ein Uebersteigen der Flüssigkeit und daher Verlust entstehen kann.

Wird das reducirte Silbermetall in Salpetersäure gelöst, filtrirt, eingedampft und geschmolzen, so erhält man, zugerechnet zu dem ersten Product, völlig die theoretisch berechnete Menge Silbernitrat als Ausbeute.

Beitrag zur Kenntniss der Aconit-Alkaloïde;

von Dr. F. A. Flückiger.

Der allergrösste Theil des auf dem Continente, ganz besonders in Deutschland, verbrauchten Aconitins wurde seit Jahren durch Friedrich Hübschmann in Zürich, früher in Stäfa, dargestellt und in den Handel gebracht, wie ich theils aus dessen schriftlichen Aeusserungen, noch kurz vor seinem Tode, weiss und neuerdings von dem kun-

digen Biographen Hübschmann's, Prof. Gastell, bestätigt sehe.*)

Die weitern Andeutungen des letztern und vielfache in der Literatur der Aconit-Alkaloïde eingeschlichene Missverständnisse legen mir die Pflicht auf, die nachfolgenden Bemerkungen und Versuche in die Oeffentlichkeit zu bringen, obwohl sie auf abschliessende Vollständigkeit nicht Anspruch machen können.

Die schönen Untersuchungen von Schroff's**) haben dargethan, dass in den Aconitum-Knollen zwei Stoffe vorkommen, wovon der eine hauptsächlich narkotische Wirkungen äussert, der zweite durch bedeutende Schärfe ausgezeichnet ist. An einem von T. Morson & Son in London unter dem Namen „reines Aconitin“ gelieferten Präparate beobachtete von Schroff die Wirkungen, welche dem zweitgenannten Stoffe angehören, während das in Deutschland gebrauchte Aconitin ganz verschiedene narkotische Eigenschaften äussert.

In der alpinen Region des Himalaya sind schon seit dem Alterthum die Knollen mehrer der dortigen Aconit-Arten unter dem Namen Bikh, Bish, oder Ativisha als furchtbares Gift bekannt und gelangen nicht selten in erheblicher Menge zum Verkaufe in die Bazars des indischen Tieflandes, gelegentlich auch wohl nach England. Aconitum ferox Wallich wird in erster Linie als Stammpflanze der Bikh-Knollen genannt. Die von Schroff geprüften Proben von Bikh erwiesen sich in ihrer Wirkung mit dem Aconitin von Morson übereinstimmend, so dass es nahe liegt, mit von Schroff das Präparat jener Fabrikanten auf Aconitum ferox, d. h. auf die unter dem Namen Bikh zu verstehenden Arten zurückzuführen. Bemerken wir aber hier sogleich, dass sich neben den Aconitum-Arten, welche dem Himalaya eigen sind, auch

---

*) Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1869. 262.

**) Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte der Pharm. 1857. p. 56. — Gmelin, Organ. Chemie IV. 2145. — Husemann, die Pflanzenstoffe, p. 214 und 224.

unser Aconitum Napellus wiederfindet und dass auch dessen Knollen mit unter dem Namen Bish gesammelt werden.*) Es handelt sich daher durchaus nicht um eine einzelne Aconit-Art, wenn von Bish oder Bikh die Rede ist.

In obiger Weise wurde der Begriff des Morson'schen oder englischen Aconitins als eines von dem in der deutschen Literatur und Praxis gekannten Aconitin verschiedenen Stoffes eingeführt und jenes Alkaloïd als muthmaasslich den Bikh-Knollen angehörig bezeichnet.

Lange Zeit hindurch war niemand in der Lage, weitere Aufklärungen über dieses sogenannte englische Aconitin beizubringen, welches von Schroff zuerst erkannt hatte. Wiggers schlug 1858**) für dasselbe den Namen Napellin vor, welcher in einzelne Schriften Eingang gefunden hat.***) Schon früher aber hatte Hübschmann diesen Namen einer ganz andern Base aus Aconitum Napellus beigelegt,†) welche er bereits 1852††) wahrgenommen hatte. Immer hat Hübschmann mit aller Entschiedenheit die Eigenthümlichkeit seines Napellins festgehalten;†††) mir schrieb er z. B. noch im December 1868, er habe im Laboratorium eine Flasche mit Aether stehen, aus welchem an den Wänden strauchartige Krystalle anschiessen, während sich am Boden ein pulveriger Absatz ausscheide. Erstere halte er für Aconitin, letzteren für Napellin. Als Hauptmerkmale des letztern gab er dessen Unlöslichkeit in Aether an, ferner seine Unfähigkeit zu krystallisiren und besonders den Umstand, dass Ammoniak in den Napellinsalz-Lösungen keinen Niederschlag hervor-

---

*) Hooker and Thomson, Flora Indica I. (1855). 3. 54.

**) Jahresbericht für 1857. 56.

***) Vielfach wird auch angenommen, Morson selbst nenne sein Präparat Napellin, was meines Wissens ein Irrthum ist.

†) Schweizerische Zeitschrift für Pharmacie 1857. p. 20 und 65.

††) Mittheilungen des Schweizerischen Apotheker-Vereins 1852. 39. Hier gab Hübschmann seinem neuen Alkaloïd noch keinen Namen.

†††) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1864. 105 und 1867. 405.

rufe. Solchen Angaben gegenüber sind wir, wie mir scheint, durchaus nicht berechtigt, die Existenz des Napellins zu bezweifeln, bis der Entdecker gründlich widerlegt ist. Dass er selbst später*) das Acolyctin, welches er in dem Rhizom von Aconitum Lycoctonum aufgefunden,**) für wahrscheinlich einerlei mit Napellin erklärte, ändert nichts an meiner Anschauungsweise. Mehr fällt ins Gewicht, dass Groves***) das Napellin nicht gefunden hat; freilich scheint er auch nicht eigens darnach gesucht zu haben.

In dem „englischen Aconitin," welches ich hier ganz unvorgreiflich, nur der Bequemlichkeit halber, mit Hübschmann Pseudaconitin nennen will, erblickte der Letztere vom industriellen Standpunkte aus einen unliebsamen Concurrenten seines Aconitins.

Lange bemühte er sich vergebens, sich etwas des erstern zu verschaffen. Die kleine Probe, welche er endlich davon erhielt, benutzte er — in seiner letzten in die Oeffentlichkeit gelangten Arbeit†) — zur chemischen Vergleichung der beiden Alkaloïde. Er fand das Pseudaconitin schwer löslich in Aether, Chloroform und selbst in Alkohol, aber besonders aus der heiss gesättigten Lösung in letzterem gut krystallisirend. Heisses Benzol löst das Pseudaconitin; es wird von kochendem Wasser nicht verändert, von kalter concentrirter Schwefelsäure, auch nach Zusatz von Salpetersäure nicht gefärbt. Es schmeckt brennend, aber nicht bitter und reagirt alkalisch.

Das echte Aconitin hingegen löst sich in 2 Theilen Aether, in 2,6 Chloroform, in 4,2 Alkohol, ohne sich daraus in deutlich ausgebildeten Krystallen abzuscheiden. In kochendem Wasser erweicht es, und wird nach dem Erkalten wieder spröde. Kalte concentrirte Schwefelsäure färbt es gelblich. Es schmeckt bitter, kaum etwas brennend und reagirt alkalisch.

---

*) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1867. 405.

**) ebend. 1865. 269.

***) Pharm. Journal and Transact. VIII. (1866). 123.

†) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1868. 189.

Hübschmann schrieb mir im December 1868,*) er habe die fragliche Probe von nur 30 Gran Pseudaconitins („englischen Aconitins") durch E. Merck in Darmstadt erhalten und dieses Haus hatte die Güte, mir zu bestätigen, dass das Präparat wirklich aus England stamme und weiter zu bemerken, es entspreche so ziemlich dem als Aconellin beschriebenen Körper.

Hübschmann war so freundlich, mir das winzige Restchen des Pseudaconitins zu überlassen und mich dadurch in den Stand zu setzen, seine eben angeführten Angaben zu bestätigen und noch das Folgende beizufügen. Bei 100° verliert das Pseudaconitin nichts an Gewicht; aus warmem absoluten Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in sehr ansehnlichen dicken Prismen, deren Form bei etwas grössern Mengen leicht festzustellen wäre. In heisser concentrirter Phosphorsäure färben sie sich nicht,**) eben sowenig in concentrirter kalter oder erwärmter Schwefelsäure, auch nicht nach vorsichtigem Zusatze von Salpetersäure.

Das Aconellin besitze ich nicht; es wird bekanntlich jetzt allgemein für Narkotin erklärt.***) Aber die von Hübschmann angegebenen, nun von mir bestätigten und ergänzten Reactionen sprechen bestimmt dagegen, das „Pseudaconitin" für Narkotin zu halten. Denn dieses letztere reagirt nicht alkalisch, schmeckt nicht scharf und verhält sich zu Schwefelsäure und Salpetersäure anders. — Durch concentrirte Phosphorsäure wird allerdings auch das Narkotin nicht verändert.

Ich verglich nun das gleichzeitig von Hübschmann empfangene, von ihm selbst aus Knollen des Aconitum Napellus gewonnene Aconitin und kann nur bestätigen, was er darüber angegeben. Dieses Präparat erweist sich im

---

*) Unter dem Siegel der Verschwiegenheit — das ich jetzt im Interesse der Sache breche.

**) Nemlich nicht unterhalb einer Temperatur, in welcher ohnehin Verkohlung eintreten würde.

***) Will, Jahresb. d. Chemie 1864. 449.

polarisirten Lichte amorph, verliert bei 100° nichts und kann selbst bei 110° bis 120°C. ohne Zersetzung geschmolzen werden. Wird es nachher, oder auch sogleich in heisse concentrirte Phosphorsäure eingetragen, so entsteht eine tagelang anhaltende violette Färbung, eine sehr schöne Reaction, die, wie es scheint, zuerst durch von Praag*) beobachtet worden ist.

Hiernach kann es nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, dass der hier als „Pseudaconitin“ bezeichnete Körper von dem continentalen, schweizerischen oder deutschen Aconitin durchaus verschieden ist. Ich muss es freilich dahin gestellt sein lassen, ob das durch von Schroff geprüfte „reine Aconitin von Morson“ wirklich identisch sei mit dem mir von Hübschmann gelieferten Pseudaconitin. Ist dem aber so, so kann es mit Hülfe der von Hübschmann und von mir hervorgehobenen Merkmale nicht schwer fallen, dieses Alkaloïd aufzufinden, wenn wirklich von Schroff's Annahme zutrifft, dass es in den Bikh-Knollen vorkomme und daraus in England gewonnen werde.

Ich sah mich zu diesem Zwecke dort um, erhielt aber auf mündliche und schriftliche Fragen immer nur die Auskunft: es gebe bloss ein Aconitin. Meine englischen Freunde zeigten durchaus kein Verständniss für continentales oder specifisch englisches Aconitin aus Himalaya Aconit. Um mich weiter aufzuklären, verschaffte ich mir von T. Morson & Son, in London (Southampton Row, Russell Square) etwas ihres „pure Aconitine“ und begann damit, dessen allgemeines Verhalten zunächst ins Auge zu fassen. Dieses Präparat ist rein weiss, völlig amorph und enthält 4,7 pC. hygroskopisches Wasser. Bei 100°C. backt es nur eben zusammen, ohne zu schmelzen; in kochendem Wasser dagegen erweicht es vollständig und sondert sich beim Erkalten in Kugeln aus. Erhitzt man es auf Platinblech oder in einem Uhrglase über einem Spiritusflämmchen vorsichtig, so schmilzt es zu einer klaren gelblichen, nach dem Erkalten durchsich-

*) Vergl. Husemann, Toxikologie 575.

tig bleibenden spröden Masse, aber nicht unter 120°C. Bei 100° getrocknetes Präparat erleidet selbst dann noch keinen weitern Gewichtsverlust, wenn die Schmelzhitze bis zu beginnender Bräunung getrieben wird. Die Phosphorsäure-Reaction giebt dieses Aconitin gleich dem Hübschmann'schen vor und nach dem Schmelzen. Das Morson'sche Alkaloïd löst sich in Wasser etwas, so dass diese Auflösung alkalisch reagirt und sehr deutlich rein bitter, durchaus nicht scharf schmeckt. Die wässerige Lösung wird reichlich gefällt durch Jod in Jodkalium, Kaliumplatincyanür, Jodquecksilberkalium, Gerbstoff, nicht durch Platinchlorid, Sublimat, Rhodankalium, rothes und gelbes Blutlaugensalz. In 10 Theilen Weingeist von 75 Volumprocenten Alkoholgehalt bleibt das Morson'sche Aconitin noch bei 0° gelöst, bei 15°C. löst es sich schon in 5 Theilen jener Flüssigkeit, lässt aber bei + 2°C. ölige Tropfen niedersinken, welche sich bei gelindester Erwärmung wieder lösen. Wasser scheidet aus der weingeistigen Auflösung schmierige Flocken aus. Wird das Präparat in kalter Essigsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag bei ungefähr 15°C. offen an der Luft getrocknet, so verliert er nachher selbst bei 100° nichts mehr an Gewicht.*)

Dieser Befund, verglichen mit dem Verhalten des von Hübschmann dargestellten und beschriebenen, auch von mir geprüften Aconitins, genügt, um zu beweisen, dass das von Morson gelieferte „pure Aconitine" nichts anderes als unser deutsches oder schweizerisches Aconitin ist.

Eine fernere Probe englischen Aconitins, von der Firma Hopkin & Williams in London, verhielt sich im all-

*) Nach Hottot und Liégeois, Journ. de Pharm. 44 (1863) 131 und 45 (1864) 305, auch Gmelin, organ. Chemie IV. 2147, soll das Aconitin bei diesem Verfahren 20 bis 25 pC. Hydratwasser aufnehmen, was ich durchaus nicht bestätigt fand. Ich besitze das Präparat jener französischen Chemiker nicht, aber nach ihren Angaben scheint es wohl echtes reines Aconitin zu sein.

gemeinen eben so wie das von Morson und von Hübschmann. Jedoch schmeckt die wässerige Lösung nicht nur bitter, sondern auch merklich scharf; ferner giebt dieses Präparat die Phosphorsäure-Reaction nicht so schön violett, sondern mehr bräunlich. Auch dieses Alkaloïd bildet unter den angegebenen Umständen kein Hydrat. In seinem Verhalten zu Salzsäure stimmt es, wie unten gezeigt werden soll, mit dem Morson'schen Aconitin gleichfalls überein.

Mehre andere Proben verdanke ich der freundlichen Gefälligkeit des Herrn Thomas B. Groves, F. C. S., in Weymouth, welcher sich bekanntermaassen selbst in ausgezeichneter Weise mit der Darstellung von Aconitin beschäftigt hat. Derselbe sandte mir je einige Gran a) eines 1860 von Morson gekauften Aconitins, b) eines ungefähr 1856 aus der gleichen Fabrik bezogenen Präparates. Herr Groves legte weiter bei c) von ihm selbst aus Aconitum Napellus dargestelltes und als amorph bezeichnetes Aconitin, d) eben solches, aus dem Nitrat gewonnenes krystallinisches Aconitin und endlich e) gleichfalls von ihm bereitetes salpetersaures Aconitin.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass a) und b) amorph, c) sowohl als d) krystallinisch und im polarisirten Lichte doppelt brechend sind; jedoch ist es unmöglich, die Krystallformen zu bestimmen. e) endlich besteht aus verschiedenen Gestalten des rhombischen Systems, worunter namentlich auch gut ausgebildete Octaëder*)

a) giebt die Phosphorsäure-Reaction sehr schön und rein violett, b), c) und d) hingegen färben sich mehr schmutzig bräunlich oder höchstens graulich violett.

Aus den obigen Versuchen muss wieder der Schluss gezogen werden, dass das in England dargestellte und ausschliesslich gebräuchliche Aconitin nicht wesentlich von dem

*) Groves hat meines Wissens zuerst angegeben, dass das Nitrat des Aconitins, namentlich aus heissem Wasser, so schön krystallisirt. Das Sulfat und Hydrochlorat liefern weniger gute Krystalle. Pharm. Journ. and Transact. VIII. (1866). 122.

Alkaloïd abweicht, welches auf dem Continente denselben Namen führt.

Indem ich diesen Thatsachen Ausdruck gebe, gestehe ich, dass ich in Verlegenheit bin, die gegentheiligen, so bestimmten Ermittelungen von Schroff's zu deuten. — Sollten früher in England andere weniger reine Präparate vorgekommen sein? Sollten die englischen „Manufacturers" nur gelegentlich, ganz ausnahmsweise, Pseudaconitin erhalten? Warum nicht auch andre praktische Chemiker? Desshalb etwa, weil die asiatischen Aconitknollen, welche gelegentlich nach London kommen, bald von Aconitum Napellus, bald von andern Arten stammen und dem entsprechend verschiedene Alkaloïde enthalten?

Ein eigenthümliches Licht auf diese Fragen wirft die Notiz des Londoner Hauses Roller & Widemann,*) welches ein käufliches Aconitin, das auffallend billig ausgeboten war, zur Prüfung an E. Merck sandte. Dieser fand es schwer löslich in Aether und selbst in Alkohol weniger löslich als das echte Aconitin. Dagegen krystallisirte das fragliche Alkaloïd leicht aus Alkohol und zeigte sich in kochendem Wasser unveränderlich. Das sind aber gerade Merkmale des Pseudaconitins!

Es konnte sich für mich nun noch darum handeln, die Bikh-Knollen selbst zu untersuchen, um hier dem scharfen Alkaloïde zu begegnen. Allein auch hier wurde mir entgegnet, dass die Londoner Häuser, welche sich eigens mit der Darstellung von Aconitin befassen, zwar allerdings Aconit-Knollen aus dem Himalaya verwenden, aber ebensogut und ohne Unterschied auch aus der Schweiz eingeführte. Die asiatischen oder Bikh-Knollen sind in London kein regelmässiger Handelsartikel und fehlen oft, wie das zur Zeit meiner Erkundigungen der Fall war, wo ich mir nur aus den verschiedenen Sammlungen der Hauptstadt und des Gartens in Kew einige wenige derselben verschaffen konnte.

---

*) Pharm. Journ. and Transact. X. (Octbr. 1868). 248. — Es gelang mir nicht, eine Probe dieser Substanz zu erlangen.

Später, im Juli 1869, erhielt ich die Mittheilung, dass 1000 Pfund ausgezeichnet schöner Aconit-Knollen aus Nepal zu $1^1/_4$ Shilling zu haben seien. Eines der eben gedachten Häuser, welchem dieser Posten angeboten wurde, lehnte ihn mit der Bemerkung ab, dass gegenwärtig genug schweizerische Aconit-Knollen vorhanden seien.

Daraus ergiebt sich also wohl deutlich genug, dass die englische Fabrikpraxis die eine wie die andere Art als Aconitin-Quelle erkannt hat und sich in ihrer Wahl einfach durch die Preisverhältnisse leiten lässt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Himalaya-Knollen, vielleicht aber nicht alle, das gleiche Aconitin liefern, wie die unserer Alpen. Welche Begleiter aber daneben noch in den erstern vorkommen, wäre dann namentlich genauerer Untersuchung werth, wenn es einmal gelänge, asiatische Knollen von botanisch festgestellter Abstammung zu erhalten.

Einstweilen sind jedenfalls meine Wahrnehmungen geeignet, unsere Vorstellungen über die Bikh-Knollen zu modificiren.

Ein Theil des mir von Hübschmann überlassenen Aconitins wurde in Betreff seiner physiologischen Wirkungen durch Herrn Prof. Klebs mit den englischen Präparaten verglichen. Ich darf hoffen, dass derselbe anderswo die bemerkenswerthen Resultate ausführlicher mittheilen werde und führe hier nur an, dass sich auch in dieser Hinsicht die Identität der verschiedenen Proben dieses furchtbaren Giftes bestätigte. Abweichend erwies sich allerdings das Pseudaconitin.

Aber auch ein von mir aus Bikh-Knollen bereitetes Extract zeigte rein die Aconitinwirkungen.

Schliesslich mögen noch folgende Versuche erwähnt werden, welche ich mit Aconitin selbst ausgeführt habe.

0,2963 Grm. bei 100 °C. getrockneten Aconitins von Hübschmann wurden in einem Platinschiffchen erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° während eines Tages trockenen Chlorwasserstoffdämpfen ausgesetzt. Die Gewichts-

zunahme betrug 0,0241 = 8,13 pC. Nachdem aber eine Temperatur von 110⁰ eingewirkt hatte, blieben 0,3143 der Salzsäure-Verbindung zurück. Hiernach haben 0,2963 Aconitin 0,0180 Salzsäure aufgenommen, d. h. 6,07 pC.

Ferner wurden 0,1213 des oben beschriebenen Aconitins von Hopkin & Williams in gleicher Weise behandelt. Die erste Wägung ergab eine Zunahme von 0,0099 = 8,16 pC. Bei 110⁰ getrocknet wog das Chlorhydrat 0,1290. Hiernach haben 0,1213 dieses Aconitins 0,0077 Salzsäure aufgenommen, d. h. 6,34 pC.

Die von Planta ermittelte Formel des Aconitins $C^{30}H^{47}NO^{7}$ ergiebt eine Gewichtszunahme von 6,8 pC., wenn HCl hinzutritt. Planta selbst, welcher übrigens nur bei 100⁰ trocknete, hatte 15,49 Gewichtsvermehrung gefunden und daraus auf die Existenz eines Bichlorhydrates geschlossen. Ich bemerke, dass sich meine beiden obigen bis 110⁰ erwärmten Aconitinsalze vollkommen in sehr wenig kaltem Wasser auflösten und Lackmus durchaus nicht stark rötheten.

Mit der Bildung eines Monochlorhydrates steht auch meine Erfahrung im Einklange, dass bei der Fällung eines gelösten Aconitinsalzes vermittelst Kaliumplatincyanür die Verbindung $C^{30}H^{47}NO^{7}$,HCy + PtCy gebildet wird. Aus dem Hübschmann'schen Aconitin nemlich erhielt ich dieselbe in mikroskopischen Kryställchen, welche nach dem Trocknen bei 110⁰C. 14,33 pC. Platin lieferten. Die obige Formel verlangt 14,40. — Auffallenderweise zeigt sich das durch scharfen Geschmack, so wie durch das Verhalten zu Phosphorsäure, wie oben angegeben, etwas abweichende Aconitin von Hopkin & Williams auch zu Kaliumplatincyanür einigermaassen verschieden. Während letzteres in deutschem (Hübschmann'schem) Aconitin einen weissen, schweren, in der heissen Flüssigkeit flockig sinkenden Niederschlag erzeugt, backt die aus dem Hopkin-Williams'schen Alkaloïd unter genau gleichen Umständen erhaltene schmierige und bräunliche Platincyanverbindung unangenehm zusammen und wird beim Auswaschen offenbar angegriffen.

Diese Abweichungen müssen durch die Anwesenheit von Spuren eines fremden Körpers bedingt sein, welchen ich nicht von diesem Aconitin zu trennen vermochte. Es scheint, dass derselbe der Träger des scharfen Geschmackes ist, der dem Morson'schen u. Hübschmann'schen Alkaloïd so gänzlich fehlt. Von der wässerigen Lösung des letztern dürfen in der That einige Tropfen ungestraft gekostet werden; sie bewirken nicht im entferntesten das Gefühl brennender Schärfe.

Ob die mehr braune als schön violette Färbung, welche das scharf schmeckende Aconitin mit Phosphorsäure zeigt, gleichfalls mit dem scharfen Stoffe zusammenhängt, muss ich dahin gestellt sein lassen. — Möglich, dass dieser scharfe Stoff, wenn er isolirt wäre, mit dem „englischen Aconitin“ von Schroff's (Pseudaconitin) zusammenfallen würde. In dem Präparate von Hopkin & Williams ist er aber in so geringer Menge verhanden, dass er die Eigenschaften des Aconitins, sowohl in chemischer als in physiologischer Hinsicht nur wenig beeinträchtigt.

Bei mehren der oben erwähnten Versuche nahm ich, besonders bei dem zuerst genannten Morson'schen Aconitin das Auftreten eines deutlichen, wenn auch schwachen Tabaksgeruches wahr. Die geringen Mengen des so äusserst kostbaren Materials, welche geopfert werden konnten, erlaubten eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes nicht. Denselben narkotischen Geruch habe ich jedoch wiederholt wahrgenommen, wenn ich das officinelle alkoholische Extract der Aconit-Blätter in Wasser löste und mit Bleiessig ausfällte.

Wenn es auch mir so wenig als von Schroff gelungen ist, den Ursprung des Pseudaconitins nachzuweisen, so berechtigen die eben vorgetragenen Thatsachen und Beobachtungen doch zu dem Schlusse, dass dieser räthselhafte Körper ein sehr wohl charakterisirtes Alkaloïd ist, welches sich auch in chemischer Hinsicht mit aller Bestimmtheit vom Aconitin unterscheidet. Ich finde die Bezeichnung „englisches Aconitin“ ungenügend, weil sie der Vorstellung

Raum giebt, es handle sich nur um eine besondere Form derjenigen Base, welche nun einmal den Namen Aconitin führt und ihrerseits ebenso scharf charakterisirt ist als das hier unter der Bezeichnung Pseudaconitin gemeinte chemische Individuum.

Ich habe weiter gezeigt, wie wenig es gerechtfertigt ist, auf dieses Alkaloïd den Namen Napellin zu übertragen; doppelt unpassend, wenn sich meine Vermuthung bestätigen sollte, dass es gar nicht einmal oder doch gewiss nicht vorzugsweise in Aconitum Napellus vorkommt. Es ist nun ferner erwiesen, dass Pseudaconitin und Narkotin keineswegs zusammenfallen, wonach also auch das Aconellin nicht einerlei wäre mit dem Pseudaconitin.

Es bleibt jetzt noch zu erörtern, ob dieses letztere vielleicht nicht identisch sei mit dem von Hübschmann*) in dem merkwürdig gebauten Wurzelstocke von Aconitum Lycoctonum aufgefundenen Alkaloïde Lycoctonin. Um so mehr ist diese Frage geboten, als Aconitum Lycoctonum ebenfalls ein Bewohner des Himalaya ist. In dem Wurzelstocke dieser Pflanze, d. h. der alpinischen, hatte Hübschmann kein Aconitin getroffen, aber noch eine zweite, schon oben genannte Base, das Acolyctin. Da er dasselbe später als Napellin erkannte und sogar, wie bereits erwähnt, von anderer Seite die Existenz des Napellins in Zweifel gezogen worden ist, so liegt es in der That nahe, auch das Lycoctonin in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Sollte dieses neue Alkaloïd vielleicht einerlei sein mit dem — Pseudaconitin? oder mit Aconellin Narkotin? Die Beantwortung dieser, auch von Gastell aufgeworfenen Fragen zu übernehmen, fühlte ich mich um so mehr gedrungen, als der Entdecker des Lycoctonins mich freigebig mit einer Probe dieses schönen Körpers beschenkt hatte, dessen Reingewinnung einem Andern vermuthlich nicht auf den ersten Wurf so vollkommen gelingen dürfte.

---

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1865. 269.

Derselbe bildet vollkommen weisse leichte Prismen und Krystallnadeln, nicht nur warzenförmige Gruppen, wie Hübschmann früher angegeben. Auf befeuchtetem rothen Lackmuspapier ruft das kleinste Kryställchen einen blauen Fleck hervor. Erhitzt man einige derselben im Paraffinbade in einem engen Glasröhrchen, so sintern sie schon bei 98° C. zusammen, aber nur wenig beträchtlichere Mengen Lycoctonin, z. B. 5 Centigramme, erheischen schon eine Temperatur von 100° bis 104°, um zu schmelzen, und in vollauf siedendem Wasser findet eine eigentliche Verflüssigung des Alkaloïdes nicht statt. Das Lycoctonin schmilzt zu einem klaren, bei vorsichtigster Erwärmung farblosen, sonst etwas gelblichen spröden Glase und bleibt nach dem Erkalten amorph. In höchst charakteristischer Weise verwandelt es sich aber sofort wieder in hübsche Krystallbüschelchen, wenn es heissen Wasserdämpfen ausgesetzt oder auch mit Wasser befeuchtet wird. Diese Krystallbildung tritt nicht ein, wenn das geschmolzene Alkaloïd trocken mit dem Messer zertheilt wird. Das Schmelzen der Krystalle des Lycoctonins sowohl als ihre Rückbildung aus der geschmolzenen Substanz gehen ohne Gewichtsänderung vor sich; das krystallisirte Alkaloïd ist daher wasserfrei. Auch das Narkotin verhält sich ähnlich, aber seine Rekrystallisation ist unvergleichlich weniger ausgezeichnet. Ich kenne keinen Körper, welcher diese Erscheinung unter denselben Umständen in so schöner Weise darbietet wie das Lycoctonin. Sie verdiente unstreitig, besonders in thermischer Richtung, genauer verfolgt zu werden. Lycoctonin löst sich leicht in Chloroform;*) verdunstet die Lösung rasch, so bleibt ein farbloser Firniss zurück. Aber hier genügt ebenfalls die Befeuchtung mit Wasser, um sogleich und ohne Wasseraufnahme wieder Krystallnadeln anschiessen zu sehen. Auch in Schwefelkohlenstoff löst sich das Lycoctonin reichlich und bleibt bei langsamer Verdunstung in Prismenbüscheln zurück. Aus Aether, welcher gleichfalls ziemlich viel Lycoctonin aufnimmt, erhält man lange federartige Kry-

---

*) Pseudaconitin nur sehr wenig!

stalle. In keinem Falle sehen diese Krystalle irgendwie denen des Pseudaconitins ähnlich. Weingeist, Terpenthinöl, Amylalkohol, Mandelöl, Petroleumäther lösen ebenfalls, namentlich bei gelindester Erwärmung, erhebliche Mengen von Lycoctonin.*)

In Wasser ist dieses Alkaloïd weit weniger löslich als das Aconitin. In der That sind gegen 800 Theile Wasser bei 17° C. erforderlich, um 1 Theil Lycoctonin aufzulösen; bei Siedhitze genügen 500 bis 600 Theile Wasser, woraus sich bei der langsamen Abkühlung auf 0° kein Alkaloïd abscheidet.

Die wässerige Lycoctonin-Lösung vermag noch bei Verdünnung auf 800 Lackmus zu bläuen. Sie schmeckt, wie die Base selbst, deutlich bitter bis zu einer 8000fachen Verdünnung, aber kaum mehr bei 20000 Theilen Wasser auf 1 Th. Lycoctonin. Bei 600facher oder 800facher Verdünnung verhält sich die Lösung zu Reagentien wie folgt:

Sublimat, Kaliumplatincyanür, Platinchlorid, Kaliumsilbercyanid, Phosphormolybdänsäure, Jodkalium, Bromkalium rufen keine Fällungen hervor. Wohl aber geschieht dieses durch Tannin, Bromquecksilber, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Jod in Jodkalium, Bromwasser, Brom in Bromkalium, ganz vorzüglich auch durch die Lösung von Kaliumjodhydrargyrat. Dieses Reagens**) erzeugt einen verhältnissmässig reichlichen Niederschlag, welcher sich nach einer Stunde schon in Krystallbüschelchen verwandelt. Manche andere Alkaloïde verhalten sich ähnlich, besonders Coniin und Nicotin, aber bei keinem erfolgt die Krystallisation der Jodquecksilber-Verbindung so rasch. Dieses Verhalten ist für das Lycoctonin besonders charakteristisch, zumal es sich schon in der wässerigen Lösung beobachten lässt. Die genannten Krystalle lösen sich leicht in warmem Weingeist und schiessen daraus wieder sehr schön an. Die auf 8000 verdünnte wässerige Lösung wird durch das Jodhydrargyrat

*) Aconitin löst sich nicht in Petroleumäther.

**) Gr. 13,546 Sublimat und 49,8 Gr. Jodkalium in Wasser zu 1 Liter gelöst.

nicht mehr getrübt, aber nach einer Viertelstunde beginnen aus der klaren Flüssigkeit um so schönere Krystalle der Quecksilber-Verbindung niederzusinken. Bei Verdünnung auf 20000 Theile erscheinen die Krystalle nach 12 Stunden noch sehr schön, aber nicht mehr, wenn 30000 Theile Wasser nur noch 1 Th. Lycoctonin enthalten. Die wässerige Lösung des Lycoctonins wird durch Kaliumbromhydrargyrat nicht gefällt, doch entsteht bei $^1/_{600}$ des Alkaloïds nach einem Tage ein gleicher krystallisirter Absatz, wie bei Anwendung der entsprechenden Jodquecksilber-Verbindung.

Die wässerige Lösung des Aconitins hingegen wird durch Bromquecksilberkalium ebenso gefällt wie durch die Jodverbindung und krystallisirt eben so wenig.

Narkotin löst sich in Wasser so sehr wenig, dass die Flüssigkeit durch Jod in Jodkalium und Tannin gar nicht getrübt, durch Jodkalium-Jodquecksilber nur eben opalisirend wird, aber durchaus keine Krystalle liefert. Wässerige Aconitinlösung wird zwar durch das letztere Reagens sehr reichlich gefällt, aber der Niederschlag bleibt pulverig und amorph, selbst bei langsamer Verdunstung seiner weingeistigen Lösung.

In wässeriger bis zu 30000 Th. verdünnter Auflösung des Lycoctonins ruft Bromwasser einen gelben Niederschlag hervor, welcher nach kurzem in schöne mikroskopische Nadeln übergeht. Denselben Niederschlag erhält man auch, jedoch nicht bis zu so grosser Verdünnung, vermittelst Brom in Bromkalium. Die Krystalle lassen sich aber nicht trocknen und noch weniger umkrystallisiren.

Nicht weniger schön als die eben besprochenen krystallisirten Verbindungen des Lycoctonins tritt auch die durch Zusatz von Kaliumcadmiumcyanür hervorgerufene auf. Die Wirkung des letzteren Reagens findet aber schon bei ungefähr 1000facher Verdünnung ihre Grenze. — Die entsprechende Aconitin-Cadmium-Verbindung finde ich übereinstimmend mit Dragendorff*) selbst nach 24 Stunden

*) Ermittelung der Gifte. p. 229.

amorph; sie bietet auch unter dem Mikroskop keine Anzeichen von Krystallisation dar.

In den zuletzt genannten metallischen Jodverbindungen besitzen wir demnach die besten Erkennungsmittel des Lycoctonins; ihre Empfindlichkeit wird aber durch das Kaliumwismutjodid noch weit übertroffen. Der gelbrothe Wismutniederschlag, welcher noch bei 1 Th. Lycoctonin in 40000 Th. Wasser wahrnehmbar bleibt, krystallisirt jedoch nicht. Eine Trübung wird bei noch weit grösserer Verdünnung bemerklich.

Die Lycoctonin-Salze in Auflösung verhalten sich ähnlich; den schon genannten, auf freies Alkaloïd nicht wirkenden Reagentien lassen sich noch anreihen: Blutlaugensalz, Rhodankalium, Kaliumbichromat, Kaliumnitrat, welche z. B. Lycoctonin-Acetat nicht fällen. Phosphormolybdänsäure hingegen ruft hier einen reichlichen Niederschlag hervor.

Mit Hülfe von Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, concentrirter Phosphorsäure, allein oder verbunden, irgend welche farbige Reactionen zu finden, gelang mir bei Lycoctonin nicht. Hübschmann*) selbst hatte eine gelbe Färbung durch concentrirte Schwefelsäure bemerkt, die ich durchaus in Abrede stellen muss. Wahrscheinlich hatte der Entdecker später das Lycoctonin noch reiner dargestellt, so dass die mir von ihm gelieferte Base sich möglicherweise desshalb abweichend verhält, wie sie denn auch weit schöner krystallisirt ist, als man nach Hübschmanns Angabe von „warzigen Krystallen“ annehmen sollte.

Lösungen der Salze des Lycoctonins werden durch caustische oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt, obwohl ich anderseits eine erhebliche Löslichkeit der Base selbst in Aetzlauge nicht wahrgenommen habe.

In Betreff der Krystallisirbarkeit der Salze habe ich nur einige Proben mit mikroskopischen Mengen angestellt, welche lehren, dass das Sulfat in Prismen, das Nitrat in Tafeln krystallisirt. Auch das Acetat scheint krystallisationsfähig zu sein; weniger das Chlorhydrat.

---

*) Schweiz. Wochenschr. 1865. 270.

Die vorstehenden Versuche sind mit möglichst kleinen Mengen Lycoctonin ausgeführt worden, um davon noch so viel übrig zu behalten, als einige Elementaranalysen beanspruchen mögen. Die Resultate der erstern lauten aber schon so bestimmt, dass sie das Lycoctonin in der That als eine neue Base erscheinen lassen, welche sicherlich weder mit Aconitin, noch mit Pseudaconitin, oder Napellin, noch mit Narkotin Aehnlichkeit zeigt. Auch die physiologischen Wirkungen des Lycoctonins sind nach Art und Maass verschieden, wie Versuche des Herrn Prof. Klebs bewiesen haben, deren Veröffentlichung noch zu erwarten steht. Für heute bemerke ich in dieser Hinsicht nur, dass das Lycoctonin als Gift bei weitem weniger energisch wirkt als das Aconitin.

Zum Schlusse gestatte ich mir, meine Ergebnisse folgendermaassen zusammenzufassen:

1) Das Aconitin findet sich in den Knollen der europäischen blaublühenden Aconite, besonders in Aconitum Napellus.

2) Ebenso in ähnlichen Arten des Himalaya, welche zum Theil den Namen Bikh führen. Unter denselben kommt auch A. Napellus vor.

3) Nach Hübschmann fehlt das Aconitin in dem (gelbblühenden) A. Lycoctonum.

4) Folgende Eigenschaften kommen dem Aconitin zu: Es erweicht in kochendem Wasser und ertheilt der Phosphorsäure, welche im Wasserbade so weit als möglich eingedampft ist und eine Temperatur von 80 bis 100° C. besitzt, eine violette, in der Kälte tagelang anhaltende Färbung. Die wässerige Auflösung des Aconitins schmeckt bitter, nicht scharf. Sie wird durch Platinchlorid nicht gefällt, wohl aber erzeugt Kaliumjodhydrargyrat darin einen reichlichen nicht krystallisirbaren Niederschlag. Aconitin löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Weingeist, 5 Theile eines Weingeistes von nur 75 Volumprocenten Alkohol nehmen bei 15° C. schon 1 Th. Aconitin auf. Das Aconitin ist wasserfrei; es schmilzt erst gegen 120°, nicht schon bei 80°, klar.

Es bildet ein Monochlorhydrat. Das Nitrat krystallisirt gut, die freie Base höchstens in ganz undeutlich ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen.

5) Alles Aconitin aus England, das ich zu prüfen Gelegenheit hatte, verhält sich wie unter 4) erwähnt, mit der Einschränkung, dass dem oben (p. 203) bezeichneten von Hopkin & Williams nicht nur ein bitterer, sondern zugleich auch scharfer Geschmack zukommt.

6) Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen nicht, ein „englisches Aconitin" zu unterscheiden.

7) Es giebt einen von Aconitin völlig verschiedenen basischen Körper von unbestimmter Herkunft, der muthmaasslich jedoch von Aconit-Knollen (Bikh) aus Nepal und andern Alpenländern am Himalaya stammt.

8) Dieses Alkaloïd ist im vorliegenden Aufsatze unter dem Namen Pseudaconitin verstanden. Von Schroff, dem wir die erste genauere Kunde desselben zu danken haben, hatte es als „englisches oder Morson'sches Aconitin" bezeichnet. Wiggers wollte es Napellin genannt wissen, ich hatte es Nepalin getauft,*) Ludwig Acraconitin.**)

9) Das Pseudaconitin erweicht nicht in kochendem Wasser, färbt sich bei 100° C. nicht in concentrirter Phosphorsäure, schmeckt brennend, nicht bitter. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, Chloroform und Weingeist, krystallisirt aber sehr leicht in grossen Prismen aus den bei Siedhitze gesättigten Lösungen in den genannten Flüssigkeiten.

10) Das Napellin ist ein von Aconitin und Pseudaconitin verschiedenes Alkaloïd.

11) Das Lycoctonin ist ebenfalls ein selbständiges Alkaloïd, welches vortrefflich gekennzeichnet ist durch das Verhalten seiner wässerigen Lösungen zu Bromwasser und Kaliumjodhydrargyrat. Ebenso auffallend ist die Schnel-

*) Lehrb. d. Pharmacogn. d. Pflanzenreiches. Berlin 1867. p. 284.

**) In einem Briefe an Friedr. Hübschmann vom 7. August 1869.

ligkeit, mit welcher vorsichtig geschmolzenes Lycoctonin, nach dem völligen Erkalten, durch Befeuchtung mit Wasser wieder in Krystallform übergeführt wird.

Ist es mir auch nicht gelungen, in Betreff des Pseudaconitins die volle Wahrheit zu ermitteln, so hoffe ich doch durch das, was ich hiermit biete, den richtigen Pfad gebahnt zu haben, welcher früher oder später zu befriedigender Erkenntniss führen muss.

Es bleibt mir noch übrig, meinem verehrten Freunde Dan. Hanbury für die Unterstützung zu danken, welche er mir bei der vorstehenden Arbeit zu Theil werden liess.

Ueber die Darstellung und Constitution des Hyoscyamins, mit Berücksichtigung anderer in Sem. Hyoscyami vorkommender Stoffe;

von Heinrich Höhn, Assistent am chem. pharmaceut. Institute zu Jena.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. H. Ludwig unternahm ich es, eine grössere Menge von Hyoscyamin darzustellen, um dessen Eigenschaften näher zu studiren und namentlich zu versuchen, eine begründete chemische Formel für dasselbe festzustellen.*)

Das Material hierzu, Semen Hyoscyami nigri, war durch die Güte des Herrn Apotheker Adelbert Geheeb in Geisa Herrn Prof. Ludwig zur Verfügung gestellt worden.

A. Abscheidung des Hyoscyamins etc.

Die Menge des frisch gesammelten Samens betrug 5450 Grm. Derselbe wurde bei gelinder Wärme getrocknet und zu grobem Pulver gemahlen. Das zur Abscheidung des

*) Gleichzeitig wurden auch einige andere Bestandtheile des Bilsenkrautsamens, welche bei der Darstellung des Hyoscyamins als Nebenproducte erhalten wurden, einer näheren Prüfung und Untersuchung unterworfen.

Hyoscyamins gewählte Verfahren war ziemlich analog dem, schon früher durch Versuche, die Herr Kemper im hiesigen pharmaceutischen Laboratorium (Wintersemester 1865—66) angestellt hatte, für einfach und zweckmässig befundenen.

Der gröblich gepulverte Samen wurde demgemäss zunächst mit starkem Weingeist (von ca. 90 Vol.-Proc.) zweimal nach einander bei Digestionswärme ausgezogen und zwar die erhaltenen Tincturen jede für sich bearbeitet.

Nach Abdestillation des Weingeists vom ersten Auszuge hatte sich am Boden der Destillirblase eine beträchtliche Menge eines gelbbraunen Harzes, welches fest am Boden sass, abgeschieden, während der übrige Destillationsrückstand, welcher deutlich saure Reaction zeigte, in einem Scheidetrichter der Ruhe überlassen, sich in eine untere wässrige Schicht und eine darüber stehende ölige Schicht trennte, nachdem er vorher beim Erkalten in einer Porzellanschale noch eine ziemliche Menge des gelblich-braunen Harzes*) (zum Theil in warzigen Anhäufungen) ausgeschieden hatte. Letzteres wurde mit dem schon erhaltenen vereinigt und zu weiterer Untersuchung bei Seite gethan, von der Flüssigkeit im Scheidetrichter aber die wässrige Schicht vom fetten Oel getrennt und dieses noch dreimal mit heissem Wasser ausgeschüttelt (wobei jedoch die Abscheidung des Oeles aus dem erhaltenen emulsionsartigen Gemisch nur schwierig und erst nach längerem Stehen im Wasserbade erfolgte und die wässrige Flüssigkeit beim Erkalten immer noch neue Mengen der bereits erwähnten harzigen Masse ausschied).

Sämmtliche erhaltenen wässrigen Auszüge wurden nun vereinigt, im Wasserbade auf ca. 500 Grm. eingedampft, durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt, das Filtrat mit Aetzkalilauge alkalisch gemacht und in der Kälte 3mal nach einander mit Chloroform (ca. $^1/_2$ Pfd.) tüchtig ausgeschüttelt. Das alkaloïdhaltige Chloroform, nach sorgfältigem Auswaschen mit destillirtem Wasser im Wasserbade abdestillirt, hinterliess nach völligem Verdunsten in einem Por-

*) Dasselbe war stickstoffhaltig.

zellanschälchen bei gelinder Wärme 1 Grm. nur wenig gelb gefärbten Alkaloïdes, von zäher Beschaffenheit und starkem widrig-betäubenden Geruch. Dasselbe zeigte alle Reactionen des Hyoscyamins nach Geiger's Angaben. Es reagirte ziemlich stark und bleibend alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier und wurde gefällt: durch Jodwasser kermesbraun, durch Goldchlorid gelb, (in Flocken, die nach einigem Stehen krystallinisch wurden), durch Gerbsäure und Quecksilberchlorid weiss-flockig und ebenso in concentrirter Lösung durch Aetzkali (im Uebermaass löslich).

Bei längerem Stehen über Schwefelsäure konnte keine Spur von Krystallisation bemerkt werden. Als das Alkaloïd jedoch in sehr verdünntem Weingeist gelöst der langsamen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen wurde, zeigten sich schon am zweiten Tage flockige Anhäufungen, welche unter dem Mikroskope sich als sehr schön ausgebildete, sternförmig gruppirte Krystallnadeln erwiesen.

Da dieselben jedoch noch gelb gefärbt und von einer anhängenden zähen klebrigen Masse begleitet waren, so wurden sie nochmals in wenig Chloroform gelöst, dieses mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und der wässrigen Lösung das Alkaloïd wieder durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, nachdem sie mit kohlensaurem Kali alkalisch gemacht worden war. Nach Verdunstung des Chloroforms hinterblieben nun nur noch ca. 0,5 Grm. schwach gelblich gefärbtes Alkaloïd, welches aber nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnte und auch nach Ueberführung in salzsaures Salz bei längerem Stehen keine Krystalle gab.

Das zur Reinigung benutzte, mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelte Chloroform hinterliess beim Verdunsten eine weisse, wachsartige, in Anhäufungen weisser Nadeln krystallisirende Substanz, welche also das Hyoscyamin noch verunreinigt hatte und zu näherer Untersuchung vorläufig bei Seite gethan wurde.

Da nun trotz aller angewandten Vorsicht und möglichster Vermeidung von Verlust eine verhältnissmässig so geringe Menge von Alkaloïd erzielt worden war, so wurde die mit

Chloroform ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit, um ihr einen etwaigen Gehalt von Hyoscyamin noch zu entziehen, mit Salzsäure wieder schwach angesäuert und mit einer concentrirten Lösung reiner Gerbsäure (unter Vermeidung von Ueberschuss) versetzt.

Beim Sättigen mit Salzsäure schieden sich in ziemlicher Menge dunkelgefärbte, bald pflasterartig zusammensinkende Flocken aus, welche erst durch Filtriren entfernt werden mussten: zugleich machte sich ein deutlicher Geruch nach Buttersäure bemerklich.

Durch die Gerbsäure nun wurde eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelblich-weissen Niederschlages erhalten, welcher abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünntem Weingeist gelöst und mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyde gemengt zur Trockne verdampft wurde. Die rückständige Masse wurde fein zerrieben, mehrmals mit starkem Weingeist ausgekocht und von dem vereinigten Filtrat der Weingeist abdestillirt. Es zeigten sich, als die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen abdestillirt war, kleine weisse Krystalle in der Retorte. Da ihre Menge jedoch zu gering war, um sie trennen und sammeln zu können, wurde der ganze Retorteninhalt in eine Porzellanschale gespült und der langsamen Verdunstung überlassen. Hierbei konnte ich jedoch keine Spur von Krystallisation wieder wahrnehmen; es hinterblieb nach Verdunstung des Weingeistes eine zähe, schwach gelb gefärbte Masse von bitterlichem Geschmack, ohne besonderen Geruch, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Da die Möglichkeit vorhanden war, dass ein zersetzter caseïnartiger Eiweisskörper vorliegen könne, so wurde eine Probe der Lösung mit Kalkwasser versetzt; es zeigte sich jedoch weder in der Kälte, noch in der Siedehitze ein Niederschlag und da andrerseits die Lösung schwach alkalisch reagirte, mit Platinchlorid und Goldchlorid Fällungen gab und beim Erhitzen mit Natronkalk sich verhältnissmässig sehr wenig Ammoniak entwickelte, so deutete dies darauf hin, dass wohl ein Alkaloïd vorliegen möchte.

Es wurde nun, um, wennmöglich, ein krystallisirbares Salz zu erhalten, die ganze Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und der langsamen Verdunstung überlassen. Beim Ansäuern schieden sich einige wenige Flocken aus, welche erst durch Filtriren entfernt werden mussten. Durch letztere Erscheinung aufmerksam gemacht, erhitzte ich ein Pröbchen der noch stärker angesäuerten Lösung zum Sieden und sofort schieden sich gelblichweisse Flocken aus, während das Filtrat deutlich die Trommer'sche Probe reducirte, was die Lösung für sich nicht that. Es war also eine Spaltung eingetreten und lag demnach ein Glykosid vor. Die angegebenen Reactionen der fraglichen Substanz, welche sie mich anfänglich für ein Alkaloïd halten liessen, mochten vermuthlich wohl von Spuren anhängenden Hyoscyamins bedingt worden sein und wie nun zu erwarten, gab auch die salzsaure Lösung beim Verdunsten keine Krystalle, sondern einen syrupartig bleibenden Rückstand.

Um sie daher von der zugesetzten Salzsäure wieder zu reinigen, wurde die Lösung nochmals mit reiner Gerbsäure gefällt und der gut ausgewaschene Gerbsäureniederschlag wie vorher behandelt.

Nach Verdunstung des Weingeists hinterblieb nun eine nur noch gelblich gefärbte, zerrieben weisse Masse, amorph, spröde, von bitterlichem Geschmack, welche nun durchaus nicht mehr alkalisch reagirte, auch mit Platinchlorid und Goldchlorid keine Fällungen mehr gab und mit Natronkalk erhitzt kaum noch Spuren von Ammoniak entwickelte, wie denn auch die spätere quantitative Prüfung auf Stickstoff einen nur noch anhängenden Gehalt von etwa $^1/_3$ Procent desselben ergab. Krystallisirt konnte das Glykosid auf keine Weise erhalten werden. Es wurde daher zu Pulver zerrieben behufs näherer Untersuchung vorläufig aufbewahrt. — Dasselbe möge den Namen Hyoscypikrin führen.

Da beim Ansäuern der alkalischen, mit Chloroform behandelten Flüssigkeit, die durch Fällung mit Gerbsäure noch das eben besprochene Glykosid geliefert hatte, Geruch nach Buttersäure aufgetreten war, so wurde, zum weiteren Nachweis derselben, von dem sauren Filtrate des Gerbsäureniederschlages etwa $^2/_3$ abdestillirt, das Destillat mit Natronlauge gesättigt, eingedampft und die rückständige geringe Menge braungefärbter Salzmasse in einer kleinen Retorte mit Phosphorsäure destillirt. Das mit Barytwasser versetzte Destillat schied beim Verdunsten kleine, warzig-federige Krystalle aus, die unter dem Mikroskope deutlich die Krystallgestalt des buttersauren Baryts, Warzen von sternförmig-vereinigten federigen Krystallen zeigten und mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, anhaltend den charakteristischen Geruch nach Butteräther gaben. Der Rest der Krystalle wurde gesammelt, gewaschen, bei 100° C. getrocknet und durch Schwefelsäure der Baryt bestimmt.

0,289 Grm. ergaben hierbei 0,205 Grm. BaO,SO^3, entsprechend 48,7 % BaO; der buttersaure Baryt enthält nach der Berechnung 49,2 %. Es war somit das Vorhandensein von Buttersäure sicher nachgewiesen.

Der Rückstand von der Destillation der Buttersäure wurde endlich, um etwa vorhandene flüchtige Basen aufzufinden, mit Natronlauge in starkem Uebermaasse versetzt und zum grössten Theile abdestillirt. Das Destillat reagirte alkalisch und roch stark nach Methylamin und Ammoniak. Als es mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der alkoholische Auszug des Salzgemenges mit Platinchlorid eingedunstet wurde, bildete sich ein reichlicher gelber krystallinischer Niederschlag von Platindoppelsalz, welcher mit Alkohol gewaschen, getrocknet und zu näherer Untersuchung aufbewahrt wurde.

Hierauf wurde nun der zweite weingeistige Auszug der Bilsenkrautsamen in Arbeit genommen und dabei in ganz analoger Weise, wie beim ersten verfahren.

Beim Abdestilliren des Weingeistes schied sich nochmals eine beträchtliche Menge schön gelb gefärbten Harzes aus, welches ebenfalls gesammelt und mit dem übrigen vereinigt wurde. Ebenso schied die rückständige wässrige Flüssigkeit beim Stehen wieder fettes Oel aus, welches dem zuerst erhaltenen zugefügt wurde, nachdem es mehrmals mit heissem Wasser ausgeschüttelt worden war.

Durch Ausschütteln der wässrigen Flüssigkeit (nach dem Alkalischmachen mit Kalilauge) mit Chloroform etc., wurde nun noch etwa 0,8 Grm. durch Lösen in Chloroform, Ausschütteln mit saurem Wasser und abermalige Ueberführung in Chloroformlösung gereinigtes Hyoscyamin erhalten. Dasselbe war fast farblos, zeigte alle Eigenschaften wie das zuerst erhaltene, krystallisirte aber ebenfalls nicht.

Der Umstand, dass das aus den weingeistigen Auszügen erhaltene fette Oel sauer reagirte, gab mir zu der Vermuthung Anlass, dass dasselbe vielleicht Alkaloïd zurückgehalten haben möchte. Ich schüttelte dasselbe*) daher mit stark salzsaurem heissen Wasser tüchtig aus, liess die erhaltene, linimentartige Flüssigkeit im Dampfbade sich wieder scheiden, was allerdings nur schwierig und nach längerem Stehen erfolgte und wiederholte dieses Verfahren mehre Male. Die vereinigten sauren Waschwässer wurden durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt, mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedunstet. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron deutlich alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Ich hatte die Genugthuung, nach Abdestilliren desselben auf diese Weise noch gegen 1 Grm. schon ziemlich reines Hyoscyamin zu erhalten, welches, nachdem es auf die schon mehrfach beschriebene Weise gereinigt worden war, mit dem aus dem zweiten Auszuge erhaltenen vereinigt wurde. Die Gesammtmenge desselben betrug jetzt ca. 1,50 Grm. Es war beinahe farblos und ohne Geruch, konnte aber weder aus schwach weingeistiger Lö-

*) Die Menge des fetten Oeles betrug ca. 6 — 700 Grm.

sung, noch aus Benzin krystallisirt erhalten werden, sondern die auf ein geringes Volum verdunsteten Lösungen erstarrten jedesmal gallertartig und hinterliessen beim völligen Eintrocknen das Alkaloïd als eine glänzende, gummiartige Masse.

Weiterhin wurde aus dem zweiten Auszuge der Samen noch eine geringe Menge des schon erwähnten Glykosides, sowie auch noch eine Quantität des Platindoppelsalzes der flüchtigen Basis erhalten.

Um die Samen vollständig zu erschöpfen, wurden dieselben endlich noch mit schwefelsäurehaltigem Wasser (ca. 1% Säure enthaltend) ausgezogen. Die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, im Wasserbade unter bisweiligem Ersatze des verdunsteten Ammoniaks bis zum Syrup eingedunstet, wobei sich sehr viel schleimige graue Masse ausschied, die dickliche Flüssigkeit mit angesäuertem Weingeist digerirt, der wieder neutralisirte Weingeist abdestillirt und die hinterbleibende dunkelbraun gefärbte wässrige Flüssigkeit, nach Versetzen mit Ammoniak, mit Chloroform ausgeschüttelt. Dasselbe schied sich jedoch nicht völlig wieder ab, sondern bildete eine unterhalb sitzende Emulsion, von der desshalb das Chloroform abdestillirt werden und die rückständige Flüssigkeit verdunstet und nochmals mit Weingeist ausgezogen werden musste, ehe mit Erfolg zur Ausschüttelung mit Chloroform geschritten werden konnte. Letzteres ergab beim Abdestilliren und Verdunsten nochmals eine Portion Alkaloïd. Nach der Reinigung durch Ausschütteln mit salzsaurem Wasser aus der Chloroformlösung etc. betrug die Menge desselben noch ca. 0,450 Grm.

Die ganze Ausbeute an reinem Alkaloïd aus der angewandten Menge Saamen betrug also im Ganzen etwa 3 Grm. (0,06%) und wenn dieselbe auch verhältnissmässig gering ist, so übertrifft sie doch die nach Angaben Anderer (so namentlich die von Rénard) erhaltene.

Eine auffallende und für die Darstellungsmethode jedenfalls zu berücksichtigende Thatsache ist, dass das fette Oel

so beträchtliche Mengen von Hyoscyamin zu lösen und zurückzuhalten vermag und dürfte es sich gewiss empfehlen, da dasselbe ohnedies bei der ganzen Arbeit störend in den Weg tritt, es den Samen vorher, vielleicht durch Pressen, oder noch besser durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff oder einem ähnlichen Lösungsmittel, zu entziehen.

Ein Uebelstand ist ferner, dass das Chloroform mit den auszuschüttelnden Flüssigkeiten leicht emulsionsartige Gemenge bildet, von denen es sich oft nur schwierig und nach längerem Stehen trennt, was der Beschleunigung der ganzen Arbeit, die doch wegen der leichten Zersetzbarkeit des Hyoscyamins zu empfehlen ist, hindernd in den Weg tritt.

Man beseitigt denselben am besten, wenn man die betreffende Flüssigkeit vorher nochmals im Wasserbade zum Syrup verdunstet und mit starkem Weingeist auszieht, um vorhandenen Schleim, Dextrin etc. zu entfernen.

Als Extractionsmittel für die Samen ist unbedingt dem Weingeist der Vorzug zu geben, da Wasser solche Mengen von Schleim mit auszieht, dass es sehr schwer hält, klare und namentlich für die Ausschüttelung mit Chloroform geeignete Flüssigkeiten zu erhalten. Letzteres aber eignet sich, wegen seines bei Weitem grösseren Lösungsvermögens besser, als Aether oder andere Medien zum Ausschütteln des Hyoscyamins aus alkalischen Lösungen.*)

Die Reinigung des, durch die erste Ausschüttelung mit Chloroform erhaltenen Hyoscyamins gelingt leicht und ziemlich ohne Verlust durch Behandlung des alkaloïdhaltigen Chloroforms mit salzsaurem Wasser, wobei alles Alkaloïd in die wässrige Lösung übergeht, und abermaliges Ausschütteln der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform; meistentheils reicht eine einmalige solche Behandlung hin, um das Hyoscyamin fast farb- und geruchlos zu erhalten.

Mit Berücksichtigung obiger angegebener Daten dürfte die von mir angewandte Methode wohl zur Erzielung befrie-

---

*) Zweimaliges Ausschütteln genügt, um sämmtliches Alkaloïd denselben zu entziehen.

digender Resultate geeignet sein und empfiehlt sie sich jedenfalls einer eingehenderen Prüfung durch weitere Versuche.

B. Eigenschaften und Zusammensetzung des Hyoscyamins.

Was die Eigenschaften des erhaltenen Hyoscyamins betrifft, so stimmten dieselben vollständig mit den Angaben anderer Autoren darüber überein und konnte ich versichert sein, dass mir das reine Alkaloïd vorlag. Die Fällbarkeit desselben durch Platinchlorid, welche früher bestritten worden ist, kann ich ebenfalls constatiren; nur findet die Fällung bloss aus concentrirter Lösung statt und löst Ueberschuss von Platinchlorid den Niederschlag wieder auf, weshalb es leicht möglich ist, dass die Reaction nicht gelingt.

Die ungemein stark pupillenerweiternde Eigenschaft des Hyoscyamins hatte ich Gelegenheit, an mir selbst zu erproben; denn als mir zufällig nur ein Minimum einer ziemlich verdünnten sauren Lösung des Alkaloïdes in das Auge gespritzt war, begann schon nach etwa $^1/_4$ Stunde mächtige Erweiterung der Pupille, welche sich am zweiten Tage auch auf das andere Auge erstreckte und 3 Tage lang anhielt.

In Betreff der Constitution und Formel des Hyoscyamins mögen nun die folgenden Untersuchungen Erwähnung finden.

Da dasselbe auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte, es auch mit Säuren keine krystallisirbaren Salze lieferte, so wurde zunächst ein Theil, behufs Darstellung eines Golddoppelsalzes mit Salzsäure angesäuert, mit einer concentrirten Lösung reinen Goldchlorids versetzt und soviel Weingeist zugefügt, dass der entstandene pflasterartige Niederschlag sich eben wieder auflöste.

Nach einigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich schön goldgelbe warzige Anhäufungen aus, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Structur erken-

nen liessen; an einzelnen war deutlich die Form einer sechsseitigen Tafel wahrzunehmen.

Sie wurden gesammelt, mit Wasser gewaschen und, da sie schon bei einer Temperatur unter 70° C. schmolzen und ich Zersetzung befürchtete, unter der Luftpumpe getrocknet, wobei sie 26,64% Wasser verloren.

Es wurden damit 2 Goldbestimmungen, eine Kohlen- und Wasserstoff- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2223 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0825 Grm. Gold = 37,11%.

0,531 Grm., welche zur Elementaranalyse benutzt wurden, gaben 0,197 Grm. Gold = 37,1%.

Bei der Elementaranalyse wurden erhalten aus 0,531 Grm. Goldsalz:

0,396 Grm. Kohlensäure u. 0,186 Grm. Wasser. 0,234 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,091 Grm. Platinsalmiak, welcher beim Glühen 0,0405 Grm. metallisches Platin hinterliess, entsprechend 0,00583 Grm. oder 2,5% Stickstoff. Für die gefundene Menge Gold berechnet sich an Chlor: 26,88%.

Demnach:

	Gefunden:					Berechnet:
Au	= 37,10	: 196	= 0,189	= 1	= 1	37,05
Cl	= 26,88	: 35,5	= 0,757	= 4	= 4	26,84
C	= 20,34	: 6	= 3,39	= 18	= 18	20,42
H	= 3,89	: 1	= 3,89	= 20,5	= 21	3,97
N	= 2,50	: 14	= 0,189	= 1	= 1	2,65
O	= 9,29	: 8	= 1,16	= 6,08	= 6	9,07
	100,00.					100,00.

Hiernach hätte das Golddoppelsalz die Formel:

$$C^{18}H^{20}NO^{6}, HCl, Au Cl^{3}.$$

Die Elementaranalyse des reinen Alkaloïdes ergab folgende Resultate.

1. Analyse:

0,1965 Grm. bei 80° C. getrocknetes Hyoscyamin gaben 0,444 CO^{2} und 0,131 HO = 61,63% C. und 7,4% H.

2. Analyse;

0,154 Grm. bei 80° C. getrocknetes Hyoscyamin gaben 0,370 CO^2 und 0,122 HO = 65,52% C und 8,8% H.

3. Analyse:

0,1615 Grm. bei 80° C. getrocknetes Hyoscyamin gaben 0,126 HO und 0,3875 CO^2 = 65,45% C und 8,67% H.

4. Analyse:

0,2435 Grm. bei 100° C. getrocknetes Hyoscyamin gaben 0,186 HO = 8,48% H.

Die Kohlenstoffbestimmung ging leider verloren.

Die erste Analyse war jedenfalls ungenau, da das Hyoscyamin im Schiffchen und nicht mit Kupferoxyd gemengt, verbrannt wurde und bei der eintretenden stürmischen Gasentwicklung wahrscheinlich Wasserdampf und Kohlensäure verloren gingen. Die übrigen Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd, mit welchem das in der Wärme geschmolzene Alkaloïd noch warm verrieben wurde, ausgeführt.

Nicht unerwähnt bleibe, dass, da eine stickstoffhaltige Substanz vorlag, in gehöriger Weise blanke Kupferdrehspähne in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eingeschaltet wurden.

Die Stickstoffbestimmung des Hyoscyamins ergab:

1. Bestimmung:

0,1495 Grm. getrocknetes Hyoscyamin lieferten 0,215 Grm. Platinsalmiak, welche 0,0945 Grm. metallisches Platin hinterliessen, entsprechend 8,97% N.

2. Bestimmung:

0,120 Grm. getrocknetes Hyoscyamin mit Natronkalk geglüht und das entweichende Ammoniak in titrirte Schwefelsäure eingeleitet, gaben im Mittel von 5 Titrirversuchen 0,00972 Grm. Stickstoff = 8,1% N. Zieht man das Mittel aus Analyse 2, 3 und 4 und den beiden Stickstoffbestimmungen, so resultirt:

C = 65,49 :	6 = 10,915	= 18		= 36	65,65
H = 8,55 :	1 = 8,65	= 14,23		= 29	8,81
N = 8,50 :	14 = 0,607	= 1		= 2	8,51
O = 17,36 :	8 = 2,17	= 3,56		= 7	17,03
100,00.					100,00.

Hiernach hätte das Hyoscyamin die Formel $C^{36}H^{29}N^{2}O^{7}$, oder auf gerade Sauerstoffzahl gebracht: $C^{36}H^{28}N^{2}O^{6} + HO$.

Vergleicht man diese Formel mit der des Atropins: $C^{34}H^{23}NO^{6}$, so findet man, dass sich beide um $C^{2}H^{5}N$ unterscheiden und man könnte demnach das Hyoscyamin betrachten als Atropin, in dem 1 At. H durch 1 At. Methylammonium $C^{2}H^{3},H^{3}N$ ersetzt wäre; also

$$= C^{34}H^{22}(C^{2}H^{3},H^{3}N)NO^{6} + HO.$$

Die aus dem Golddoppelsalz berechnete Formel für das Hyoscyamin ergiebt verdoppelt allerdings $C^{36}H^{40}N^{2}O^{12}$; nimmt man aber an, dass die Goldverbindung noch 6 At. Krystallwasser enthalten habe, so würde bleiben: $C^{36}H^{34}N^{2}O^{6}$, welche letztere Formel sich schon mehr der ebengefundenen nähert.

Der Mehrgehalt von 6 H liesse sich vielleicht dadurch erklären, dass das Goldsalz, da es nur unter der Luftpumpe getrocknet war, noch Wasser enthalten und ausserdem, da es ziemlich hygroskopisch war, während der Vorbereitung zur Verbrennung wieder Feuchtigkeit angezogen haben möchte; natürlich aber multiplicirt sich der Fehler bei der angewandten, verhältnissmässig geringen Menge, im Vergleich zu der Höhe der Formel, bedeutend, wie folgende Berechnung ergiebt:

0,531 Grm. zur Verbrennung benutztes Goldsalz von der Formel: $C^{36}H^{28}N^{2}O^{6}\ 2(HCl, AuCl^{3}) + 6HO$ hätten liefern müssen: 0,164 Grm. Wasser, gefunden wurden: 0,186 Grm.

Der Goldgehalt in Procenten ausgedrückt, wie er sich aus dieser Formel berechnet, stimmt aber zu dem gefundenen wie 37,262 : 37,100.

Einen Beweis dafür, dass das Hyoscyamin, wenn auch nicht identisch, so doch in Beziehung stehend mit dem Atropin sei, lieferte mir eine mit demselben vorgenommene Spaltung.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass gegen 0,4 Grm. Hyoscyamin mit starker Kalilauge anfangs im Wasserbade, später etwa 1 Stunde lang im Sandbade erhitzt, später etwa 1 Stunde lang im Sandbade gekocht wurden.

15*

Es entwickelten sich dabei alkalische, methylaminartig riechende Dämpfe, welche in Wasser geleitet, dieses mit HCl angesäuert, mit $PtCl^2$ versetzt und zur Trockne verdampft wurde. Beim Auflösen des überschüssigen $PtCl^2$ in absolutem Alkohol hinterblieben nur 0,0105 Platindoppelsalz, welches unter dem Mikroskope octaëdrische Krystallgestalt zeigte, jedoch auch einzelne Dodekaëder und Würfel erkennen liess. Beim Glühen hinterblieben 0,004 Grm. Pt = 39,38%.

Die in der Retorte hinterbleibende alkalische Flüssigkeit wurde hierauf mit SO^3 angesäuert, wobei sich feine weisse Krystallnadeln abschieden und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung desselben hinterblieb eine Säure in schönen weissen Krystallnadeln, von eigenthümlichem Geruch, (zwischen dem der Buttersäure und Benzoësäure innestehend) und stark saurer Reaction. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 98 und 100° C.; sie sublimirte leicht in schönen weissen Nadeln, wobei jedoch ein Theil zersetzt zu werden schien. Die erhaltene Menge betrug etwa 0,240 Grm.

Da die Säure noch etwas Stickstoffgehalt zeigte, so wurde sie nochmals mit Kalilauge in der Siedehitze behandelt, wobei noch geringe Mengen methylaminartig, bez. ammoniakalisch riechender Basis entwichen.

Die aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelte Säure zeigte übrigens dasselbe Verhalten, wie zuvor, nur war der Stickstoffgehalt kaum noch merklich nachweisbar und der Schmelzpunkt etwas höher gerückt, zwischen 100 und 103° C. liegend; der Geruch reiner benzoëartig; der Geschmack ziemlich stark sauer.

In Alkohol war sie noch leichter, als in Aether löslich, in Wasser fast unlöslich. Bei langsamer Verdunstung aus alkoholischer Lösung krystallisirte sie in langen seidenglänzenden Nadeln, welche unter dem Mikroskope als monoklinische Säulen erschienen. Die zur Elementaranalyse verbliebene Menge reiner Substanz war leider nur gering und bloss zu einer Verbrennung ausreichend.

0,124 Grm. bei 80° C getrocknete Säure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3285 Grm. CO^2 und 0,068 HO, entsprechend 72,18 % C und 6,09 % H.

	Gefunden:			Berechnet:
C	= 72,18 : 6	= 12,03	= 18	72,48
H	= 6,09 : 1	= 6,09	= 9	6,04
O	= 21,73 : 8	= 2,72	= 4	21,45
	100,00.			100,00.

Diese Formel, $C^{18}H^9O^4$, unterscheidet sich aber nur um 1 H mehr von der bei der Spaltung des Atropins entstehenden Atropasäure, $C^{18}H^8O^4$, deren Schmelzpunkt bei 106°,5 C. liegt. Die fragliche Säure ist mithin, wenn nicht identisch damit, so doch in unmittelbarer Beziehung stehend, wie denn auch die angegebenen Eigenschaften im Allgemeinen diejenigen der Atropasäure sind.

Um zu sehen, ob neben dieser Säure auch noch eine 2. Basis bei der Spaltung des Hyoscyamins entstanden sei, wurde die saure Flüssigkeit, aus welcher die Säure ausgeschüttelt worden war, wieder alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine sehr geringe Menge einer ölartigen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche, besonders auf Zusatz von Natronlauge, einen intensiven coniinartigen Geruch entwickelte und bei Annäherung eines mit HCl benetzten Glasstabes dicke, weisse Nebel erzeugte. Mit HCl versetzt und der langsamen Verdunstung überlassen, konnte kein krystallisirbares Salz erhalten werden, wohl aber gab die salzsaure Lösung mit $PtCl^2$, sowie auch mit $AuCl^3$ versetzt, Niederschläge, welche nach einiger Zeit krystallinisch wurden. Gerbsäure, sowie Sublimatlösung gaben weisse Fällungen.

Weitere Versuche anzustellen, erlaubte leider die geringe Menge des fraglichen öligen Alkaloïdes nicht.

Aus obigen Resultaten der Behandlung des Hyoscyamins mit Alkali ergiebt sich also, dass dasselbe dadurch in eine, wahrscheinlich mit der Atropasäure identische Säure und in

eine ölige, vielleicht zu dem Coniin in naher Beziehung stehende Basis gespalten wird, während geringe Mengen Ammoniak und methylaminähnlicher Basen entweichen. Es verhält sich also das Hyoscyamin in dieser Beziehung analog dem Atropin.

Es mögen nun noch im Anschluss hieran einige Untersuchungen über die bei der Darstellung des Hyoscyamins als Nebenproducte erhaltenen Stoffe folgen:

C. Untersuchung des bei der Reinigung des zuerst erhaltenen Hyoscyamins im Chloroform gelöst gebliebenen wachsartigen Körpers.

Derselbe krystallisirte sowohl aus Chloroform, als auch aus alkoholischer Lösung in weissen, mikroskopisch kleinen Nadeln, die zu sternförmigen Anhäufungen gruppirt waren. Die concentrirte Lösung röthete kaum merklich blaues Lackmuspapier. Der Schmelzpunkt lag zwischen 208—210° C., während die Substanz schon bei etwa 120° C. zähe zu werden anfing und bei weiterem Erhitzen bei der angegebenen Temperatur zu einer dickflüssigen braunen Masse zusammenschmolz. Sie war geruch- und geschmacklos, nicht sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Weingeist, namentlich in der Wärme, noch leichter in Aether und Chloroform.

Eine Elementaranalyse, die bei der geringen Menge noch übriger Substanz freilich wenig Anspruch auf Genauigkeit machen kann, ergab folgendes Resultat:

0,073 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0,189 CO^2 und 0,075 HO.

Gefunden:					Berechnet:
C = 70,62 : 6	= 11,77	= 5,23	= 42		70,79
H = 11,40 : 1	= 11,4	= 5,06	= 40		11,23
O = 17,98 : 8	= 2,25	= 1	= 8		17,98
100,00.					100,00.

Berechnet man die Formel zu $C^{32}H^{30}O^6$, um den fraglichen Körper mit dem Lactucerin, dem er in seinen

Eigenschaften wohl am nächsten stehen möchte, in Beziehung zu bringen, so ergiebt sich:

	Gefunden:	Berechnet:
C	= 70,62	71,11
H	= 11,40	11,11
O	= 17,98	17,78
	100,00.	100,00.

Die Formel $C^{32}H^{30}O^{6}$ unterscheidet sich nur um + 4HO von der des Lactucerins = $C^{32}H^{26}O^{2}$. Man kann desshalb diesen Körper Hyoscerin nennen.

D. Untersuchung des durch Fällen mit Gerbsäure etc. erhaltenen Glykosides, des Hyoscypikrins.

Die Elementaranalyse desselben lieferte folgende Resultate:

0,179 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO: 0,3535 CO^{2} und 0,1425 HO = 53,91 % C und 8,85 % H. 0,178 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung mit PbO, CrO^{3}: 0,357 CO^{2} und 0,145 HO = 54,6 % C und 9,04 % H.

Das Mittel beider Analysen ergiebt also:

	Gefunden:	Berechnet:
C	= 54,25 : 6 = 9,04 = 54	54,00
H	= 8,94 : 1 = 8,94 = 52	8,67
O	= 36,81 : 8 = 4,60 = 28	37,33
	100,00.	100,00.

Ein Spaltungsversuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das, in Wasser gelöste Glykosid (0,61 Grm.) mit verdünnter Salzsäure etwa eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt wurde. In kurzer Zeit schieden sich gelblichweisse Flocken aus, welche nach Beendigung des Versuches auf einem Filter gesammelt, (wobei sie sich bald harzähnlich zusammenballten) mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Sie stellten zerrieben ein gelblichweisses Pulver von bitte-

rem, etwas kratzenden Geschmacke dar, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, namentlich in der Wärme, ebenso in Aether. Die langsam verdunsteten Lösungen zeigten unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches, sondern hatten alles Gelöste in Form kleiner Harzkügelchen ausgeschieden. Bleiessig fällte die alkoholische Lösung, dagegen nicht Bleizucker. Der Schmelzpunkt lag bei 204° C.

Bei einer vorgenommenen Elementaranalyse lieferten 0,196 Grm. bei 110° C. getrocknetes Spaltungsproduct 0,472 CO^2 und 0,166 HO.

Gefunden:				Berechnet:
C = 65,67 : 6	= 10,95	= 28		65,63
H = 9,54 : 1	= 9,54	= 24		9,33
O = 24,79 : 8	= 3,09	= 8		25,04
100,00.				100,00.

Nach diesen beiden Formeln liesse sich die Spaltung des Glykosides durch die Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C^{54}H^{52}O^{28}) = 2\,(C^{12}H^{12}O^{12}) + 3\,(C^{28}H^{24}O^{8}) + 8\,HO\,^{*})$$

Aus der, von dem Spaltungsproducte abfiltrirten sauren Flüssigkeit wurde der Zucker in der Weise abgeschieden, dass dieselbe mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgekocht und dieser verdunstet wurde.

Der erhaltene syrupartige Rückstand lieferte bei der Gährung mit Hefe 18,2 CC. Kohlensäure (auf 0° Cels. und Normalbarometerstand berechnet), welche nach der Gleichung: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2\,(C^4H^6O^2) + 2\,C^2O^4$, da 1 CC. C^2O^4 0,0019675 Grm. wiegt, 0,179 Grm. durch die Gährung zerlegten Zuckers entsprechen. Demnach hätten 0,61 Grm. Glykosid bei der Spaltung 0,179 Grm. Zucker gegeben = 29,5 %. Die obige Spaltungsformel verlangt 30,0 %.

---

*) Halbirt würde die Gleichung $C^{54}H^{52}O^{28} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{42}H^{36}O^{12} + 4\,HO$ stattfinden und die Formel für das Spaltungsproduct 3 mal $C^{14}H^{12}O^4 = C^{42}H^{36}O^{12}$ werden. Dem Spaltungsproducte möge der Name Hyoscyretin zu Theil werden.

E. Untersuchung der flüchtigen Basen, welche bei der Destillation der von Hyoscyamin, Glykosid etc. befreiten Flüssigkeiten mit Natronlauge erhalten wurden.

Das durch Sättigen des alkalischen Destillates mit Salzsäure, Eindunsten zur Trockne, Ausziehen mit starkem Weingeist und Verdunsten der alkoholischen Lösung unter Zusatz von überschüssigem $PtCl^2$ dargestellte Platindoppelsalz zeigte unter dem Mikroskope deutlich octaëdrische Krystallgestalten.

0,351 Grm. desselben, vom ersten alkoholischen Auszuge der Samen herstammend und bei 100° C. getrocknet, hinterliess nach dem Glühen 0,145 Grm. metall. Platins = 41,3 %.
0,2795 Grm. vom zweiten Auszuge, bei 100° C. getrocknet, hinterliessen 0,115 Grm. metall. Platins = 41,5 %.

Das salzsaure Methylamin-Platinchlorid, = $C^2H^3, H^2N, HCl + PtCl^2$ verlangt nach der Berechnung 41,6 % Pt.

Da diese Zahlen so auffällig stimmten, so glaubte ich schon, dass diese letztere Verbindung im reinen Zustande vorläge.

Bei einer vorgenommenen Elementaranalyse jedoch gaben 1,472 Grm. Substanz nur 0,061 CO^2 und 0,278 HO = 1,13 % C und 2,02 % H; während die Verbindung $C^2H^5N, HCl, PtCl^2$ 5,06 % C und 2,53 % H verlangt.

Es lag demnach wohl nur ein Gemenge von Methylbasen mit Ammoniak vor.

Dass überhaupt Methylamin oder eine verwandte flüchtige Basis vorhanden sein musste, bewies das Auftreten von CO^2 bei der Verbrennung; ob diese Methylbasis aber ursprünglich in den Samen vorhanden oder erst bei der Destillation durch Einwirkung der Natronlauge auf die jedenfalls noch vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen entstanden war, ist eine andere Frage, die ich augenblicklich nicht zu beantworten vermag.

Sollte jedoch die für das Hyoscyamin gefundene und aufgestellte Formel ihre Bestätigung finden, wonach dasselbe

als ein Methylammonium-Atropin zu betrachten wäre, so würde auch das Auftreten von Methylamin im Sem. Hyoscyami erklärlich werden.

F. Untersuchung des gelben stickstoffhaltigen Harzes (des Hyoscyamusharzes).

Bei der ziemlich beträchtlichen Menge, in der dasselbe in den Samen auftritt und namentlich da es Stickstoff enthält, ist wohl anzunehmen, dass es eine nicht unwichtige Rolle in der Pflanze spielt und war ich namentlich begierig zu erfahren, ob es in Beziehung zu dem Hyoscyamin stehe und in welcher.

Wenn es mir nun auch nicht gelungen ist, diese Frage genügend zu beantworten, so will ich doch die wenigen Resultate meiner Untersuchungen noch hier folgen lassen.

Um das Harz möglichst rein zu erhalten, wurde es wiederholt in schwachem Weingeist gelöst, nachdem derselbe verdunstet, die obenstehende wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harzklumpen abgegossen, letzterer getrocknet, zerrieben, durch Digestion mit Aether von anhängendem Oel und Fett befreit und schliesslich in schwach weingeistiger Lösung anhaltend in der Wärme mit Knochenkohle behandelt.

Obgleich es nun nach Verdunstung des Weingeistes noch nicht farblos war, sondern zerrieben ein hellgelbes Pulver darstellte, hielt ich es doch nun hinlänglich rein für die weitere Untersuchung.

Krystallisirt vermochte ich es aus Alkohol so wenig, als aus Aether, in welchem es sich übrigens nur schwierig löste, zu erhalten, sondern nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb es stets in warzigen Anhäufungen, aber amorph. Es besass bitterlichen Geschmack, keinen besonderen Geruch; die weingeistige Lösung röthete kaum merklich blaues Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure, sowie ätzende Alkalien lösten es mit tief-orangegelber Farbe. Bleiessig, sowie Bleizucker fällten die weingeistige Lösung gelblichweiss.

Eine Elementaranalyse und eine Stickstoffbestimmung gaben folgende Resultate:

0,450 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten 1,072 CO^2 und 0,286 HO = 64,98% C und 7,07% H.

1,364 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten metallisches Platin: 0,265 Grm. entsprechend 2,76% N.

Gefunden:					Berechnet:
C = 64,98 :	6 = 10,83	= 54,78	= 110		65,09
H = 7,07 :	1 = 7,07	= 35,76	= 70		6,90
N = 2,76 :	14 = 0,198	= 1	= 2		2,76
O = 25,19 :	8 = 3,15	= 16	= 32		25,25
100,00.					100,00.

Hiernach könnte man für dieses Harz die Formel: $C^{110}H^{70}N^2O^{32}$ aufstellen.

Da die weingeistige Lösung durch Bleiessig gefällt wurde, so stellte ich mir eine grössere Menge Bleiniederschlages dar und verdunstete auch das vom Blei durch HS befreite Filtrat, um zu sehen, ob ein Theil des Harzes nicht gefällt worden und es vielleicht noch ein Gemenge verschiedener Harze sei. Es war nun auch ca. $^1/_6$ der angewandten Menge ungefällt geblieben, doch ergab sich, dass dieses anfänglich nicht gefällte Harz in concentrirter Lösung doch noch Fällung mit Bleiessig gab.

Mit dem, vom Blei durch HS getrennten, gefällten Harze wurde ebenfalls eine Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung vorgenommen und gefunden:

0,413 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben 1,015 Grm. CO^2 und 0,240 HO.

0,999 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz lieferten 2,78% N, (aus 0,1955 Pt berechnet).

Gefunden:					Berechnet:
C = 67,02 :	6 = 11,17	= 56,2	= 112		67,40
H = 6,46 :	1 = 6,46	= 32,6	= 65		6,50
N = 2,78 :	14 = 0,1986	= 1	= 2		2,81
O = 23,47 :	8 = 2,88	= 14,5	= 29		23,29
100,00.					100,00.

Die Formel $C^{112}H^{65}N^{2}O^{29}$ differirt so wenig von der, vorher für das Harz gefundenen $C^{110}H^{70}N^{2}O^{32}$, dass nicht anzunehmen ist, dass durch Bleiessig eine Scheidung in 2 verschiedene Harze stattgefunden habe.

Zu bemerken ist jedoch, dass das nicht gefällt gewesene Harz nur einen Stickstoffgehalt von 1,47 % zeigte, was indessen wohl durch den Einfluss der freigewordenen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung concentrirter werdenden Essigsäure erklärbar ist; durch Behandeln des Harzes mit verdünnter Schwefelsäure wurde ebenfalls ein bedeutend stickstoffärmeres Product erhalten (siehe unten).

Es wurde nun, um zu sehen, ob und in wiefern das Harz durch ein Alkali verändert würde, eine Lösung desselben in ziemlich starker Kalilauge mehre Stunden lang gekocht, wobei sich etwas Ammoniak entwickelte. Aether entzog der alkalischen, auch beim Erkalten klar bleibenden Lösung weiter nichts, als etwas braungefärbte Substanz, die aber weder geröthetes Lackmuspapier bläute, noch durch Gerbsäure oder Platinchlorid gefällt wurde; es war demnach nicht, wie ich vermuthet hatte, eine andere Basis, als etwas Ammoniak, bei der Behandlung mit Alkali abgeschieden worden.

Beim Ansäuren der alkalischen Flüssigkeit fiel der grösste Theil des Gelösten in harzigen Klumpen heraus, welche aber immer noch ziemlichen Stickstoffgehalt zeigten.

Als die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterblieb nach Verdunstung desselben eine geringe Menge einer dunkelgefärbten, nach Guajakharz riechenden Substanz, welche deutlich sauer reagirte und beim Erhitzen ein Sublimat von weissen Nädelchen gab, ebenfalls von saurer Reaction.

Die Menge derselben war jedoch so gering, dass keine Versuche weiter damit angestellt werden konnten und es war nach Obigem sonach überhaupt keine tiefer gehende Spaltung des Harzes eingetreten.

Ein Gleiches resultirte bei Behandlung des Harzes in alkalischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach vierstündigem Kochen wurde erkalten gelassen,

die saure Flüssigkeit (von der der Weingeist durch Verdunsten entfernt worden war) von dem Harze abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hatte nichts aufgenommen.

Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction bewirkte etwas Ammoniakentwicklung, Aether nahm jedoch aus der alkalischen Flüssigkeit ebenfalls nichts, als Spuren von etwas Harz auf.

Der Umstand, dass die saure Flüssigkeit die Trommer'sche Probe rasch reducirte, gab zu der Vermuthung Anlass, dass vielleicht Zucker von dem Harze abgespalten worden sei. Um denselben abzuscheiden, wurde daher ein Theil der sauren Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat eingedunstet, zur Beseitigung des Gypses mit Weingeist ausgekocht und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine bitterschmeckende Substanz, die zwar die Trommer'sche Probe leicht reducirte, mit Hefe zur Gährung hingestellt, jedoch durchaus keine Kohlensäureentwicklung gab. Es war demnach kein Zucker vorhanden.

Der Umstand, dass der fragliche Körper, trotz seiner Löslichkeit in Weingeist noch bedeutenden Kalkgehalt zeigte, der also nicht von Gyps herrühren konnte, deutete mehr darauf hin, dass ich es mit einer bitterschmeckenden Säure zu thun hatte. Ihre Menge war aber gleichfalls im Vergleich zu der angewandten Quantität des Harzes so gering, dass ebenfalls keine wesentliche Zersetzung eingetreten sein konnte.

Das rückständige, etwas dunkler gewordene Harz zeigte bei einer vorgenommenen Elementaranalyse einen Kohlenstoffgehalt von 68,0%, einen Wasserstoffgehalt von 6,35% und einen Stickstoffgehalt von 1,23%, wonach sich die procentische Zusammensetzung wie folgt herausstellt:

$$\begin{aligned} C &= 68{,}00 \\ H &= 6{,}35 \\ N &= 1{,}23 \\ O &= 24{,}42 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

Bedeutender verändert war mithin bloss der Stickstoffgehalt, indem ein Theil des Stickstoffes wohl als Ammoniak losgerissen worden war.*)

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das fragliche Harz durch die angegebenen Agentien, verdünnte Säure und Alkali in wässriger Lösung nicht wesentlich verändert wird.

Schliesslich schmolz ich noch einen Theil davon mit Kalihydrat und erhielt als Zersetzungsproducte unter Anderem: geringe Mengen flüchtiger Säuren (Essigsäure, Buttersäure), ferner Protocatechusäure und eine, in weissen, säulenförmigen Nadeln krystallisirende, sublimirbare Säure, von stark sauerem Geschmack, Eisenchlorid in ganz verdünnter Lösung dunkler gelb färbend, mit Kalk eine ziemlich lösliche Verbindung gebend, durch Bleizucker weiss fällbar und Silberlösung nicht reducirend; diese Säure steht vielleicht in der Nähe der Bernsteinsäure.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, Herrn Prof. Dr. Ludwig, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung ich alle diese Untersuchungen ausgeführt habe, für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der ich von ihm mit Rathschlägen unterstützt worden bin, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Jena, den 15. August 1869.

---

*) Die Formel $C^{36}H^{20}O^{10}$ verlangt

$$\begin{aligned} C &= 68{,}35\,\% \\ H &= 6{,}33\ \text{„} \\ O &= 25{,}32\ \text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\%. \end{aligned}$$

Diese Formel steht in einer einfachen Beziehung zu derjenigen der Atropasäure $C^{18}H^{8}O^{4}$, denn $C^{36}H^{20}O^{10} = 2(C^{18}H^{8}O^{4}) + H^{2}O^{2} + H^{2}$. Man kann dieses Harz auch betrachten als Hyoscyamin minus Ammoniak, minus Wasserstoff, plus Sauerstoff, $C^{36}H^{28}N^{2}O^{6} - H^{6}N^{2} - H^{2} + O^{4} = C^{36}H^{20}O^{10}$.

H. Ludwig.

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Ein Vortrag des Prof. Debus aus London „über die Fortschritte der Chemie“ gehalten in der British association for the advencement of science zu Exeter am 18. August 1869.

Mehre meiner Vorgänger haben in ihrer Eigenschaft als Präsidenten der chemischen Section einen Bericht über die Fortschritte der Chemie während des Jahres, welches ihrer Wahl vorherging, abgehalten. Indem ich versuche, ihrem Beispiel zu folgen, habe ich bald erkannt, dass es mir unmöglich ist, ohne zuviel Zeit zu verlieren, auch nur eine einfache Skizze der wichtigsten Arbeiten zu geben, welche im Laufe des Jahres ausgeführt wurden. Ein Vortrag, welcher kaum $^1/_2$ Stunde dauert, kann kaum einen übersichtlichen Bericht eines der Zweige der Wissenschaft enthalten, wenn dieser Bericht ungefähr 1000 Seiten in Octav umfasst. Ich ziehe es desshalb vor, Ihre Aufmerksamkeit auf die Ideen zu lenken, welche heute die Chemiker bei ihren Untersuchungen leiten, Ihnen das Ziel vor Augen zu führen, welches sie zu erreichen streben und die Richtung der wissenschaftlichen Ideen unserer Zeit anzugeben. Das ist indess keine leichte Arbeit, denn je zahlreicher und mannichfaltiger die Objecte einer Wissenschaft werden, desto ausgedehnter und zahlreicher sind ihre Beziehungen zu andern Zweigen der Naturwissenschaften, desto schwieriger ist es, ein Gemälde ihres gegenwärtigen Zustandes vorzuführen.

Es ist immer eine ausgezeichnete Empfehlung zu Gunsten einer Theorie oder Hypothese, wenn die Pfleger der Wissenschaft sehr geringe Verschiedenheit in Betreff ihrer Zulässigkeit oder ihres wissenschaftlichen Werthes zu erkennen geben. Das ist in hohem Grade der Fall bei der atomistischen Theorie. Die grosse Mehrheit der Chemiker nimmt diese Theorie an als den geeignetsten Ausdruck der Grundwahrheiten ihrer Wissenschaft und in der That, wenn man nach den Früchten über die Art eines Baumes urtheilen will, so giebt es keine andere Theorie, welche uns ein besseres

Bild der chem. Constitution der Körper bietet und welche zugleich zur Entdeckung von ebenso zahlreichen als wichtigen Thatsachen führt. — Nach der Hypothese von Dalton lässt man zu, dass alle Körper zusammengesetzt sind aus unendlich kleinen Atomen. Diese Atome werden jedoch nicht isolirt angenommen, 2 oder mehre sind unter einander verbunden durch gewisse Kräfte und bilden ein Molecül. Ein Atom Kohlenstoff, 1 Atom Calcium und 3 Atome Sauerstoff unter sich vereinigt durch eine Kraft, welche chemische Affinität genannt wird, bilden ein Molecül kohlensauren Kalk. Eine bedeutende Zahl ähnlicher Molecüle, verbunden unter sich durch die Cohäsionskraft, bilden ein sichtbares Theilchen kohlensaurer Kalkerde. Wenn ein Chemiker einen Körper studiren will, so ist seine erste Sorge sich zu versichern, aus welcher Art von Atomen derselbe gebildet ist. Es ist dieses ein einfaches Experiment. Er bestimmt darauf, wieviel Atome in jedem Molecül des Körpers enthalten sind und endlich bestimmt er die Art und Weise, wie die Atome gelagert oder in dem Molecül vereinigt sind; denn es ist klar, dass in einer Substanz wie der Salpeter, welcher ein Atom Stickstoff enthält, 1 Atom Kali und 5 Atome Sauerstoff, diese Atome auf sehr verschiedene Art gelagert sein können, dieselbe Zusammensetzung im Molecül bilden. Wir können uns Kalium und Stickstoff in einer innigern Verbindung vorstellen, einander mehr genähert, als beim Sauerstoff der Fall, oder man kann sich Sauerstoff und Stickstoff als sehr innig verbunden denken und zu einem Ganzen mit dem Kalium verbunden; in beiden Fällen wird der Salpeter in jedem Molecül dieselbe Zahl von Atomen besitzen und das Gewicht des Molecüls wird dasselbe bleiben. Diese drei Bestimmungen sind von grosser Wichtigkeit für den Chemiker. Solche Untersuchungen sind nicht die einzigen, welche uns interessiren, denn in der Folge werden wir andere von fast gleicher Wichtigkeit kennen lernen.

Man darf nicht unterstellen, dass Fragen dieser Natur von einem vollkommen neuen Datum seien, denn der Grieche Leucippus, 500 Jahre v. Chr., scheint schon gesucht zu haben, die Natur der Dinge durch die Annahme der Vereinigung sehr kleiner Theilchen zu erklären, welche später von Epicur Atome genannt wurden. Es ist wahr, dass die Bezeichnung Atome, wie sie sich die griechischen Philosophen dachten, nicht vollständig dieselbe ist, wie die unsrige, aber ihre Beobachtungen bildeten das Fundament für unsere Forschungen, wie die Eichel ohne die Existenz der Eiche nicht

gedacht werden kann. Die Bestimmung der Qualität der Atome in einem Molecül oder die Analyse derselben hat während der letzten Jahre keine bedeutenden Veränderungen erfahren; man kann das Nämliche auch behaupten von den Gewichtsverhältnissen der Molecüle oder der Bestimmung der Zahl der Atome, welche dasselbe enthält. Was das letztere betrifft, kann man sich erinnern, dass die Hypothese, nach welcher gleiche Volumina gasförmiger Substanzen, gemessen bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke, dieselbe Zahl der Molecüle enthalten, uns als Führer dient; diese Hypothese hat mehr und mehr das Vertrauen der Chemiker erlangt, und man hält sie jetzt für begründet in allen den Fällen, welche genauer studirt worden sind.

Unsere Vorstellungen jedoch über die Verbindungen der Atome in den Molecülen und unsere Methoden, diese Ordnung festzustellen, haben in den letzten 10—15 Jahren grosse Veränderung erfahren. Ich erbitte mir für einige Augenblicke Ihre Aufmerksamkeit für die Prüfung dieser Veränderungen. Unsere neueren Ideen verdanken ihren Ursprung dem Studium der organischen Körper, und wie die grössere Zahl der Chemiker ihre Zeit und Kräfte diesem Studium zuwendet, so werde ich meine Bemerkungen hauptsächlich diesem Zweige der organischen Stoffe widmen.

Es sind jetzt 18 Jahre, dass Prof. Williamson vor den Mitgliedern dieser Versammlung eine treffliche Abhandlung vortrug, welche den Keim unserer modernen chemischen Theorie enthielt und welche die Quelle mehrer Entdeckungen wurde. Er schlug nämlich vor, 3 grosse Klassen von Körpern aus demselben Gesichtspunkte zu betrachten: Säuren, Basen und Salze und ihre chemischen Eigenschaften mit dem Wasser zu vergleichen. Das Wasser besteht nämlich aus 3 Atomen, 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff; Williamson zeigte, dass alle Sauerstoffsäuren, alle Sauerstoffbasen und Salze als Verbindungen der erstern mit den letztern betrachtet werden können, ebenso wie das Wasser, zusammengesetzt aus 3 Theilen oder Radicalen, von welchen 2 Radicale die Rolle der Wasserstoffatome in dem Wasser, und das dritte das Sauerstoffatom ausmachten. So z. B.:

$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}H\\K\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}NO^2\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}NO^2\\K\end{array}\right\}O$
Wasser.	Kalihydrat.	Salpetersäurehydrat.	salpeters. Kali.

Das Kalihydrat ist Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff vertreten wird durch 1 Atom Kalium; die Salpetersäure

ist Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff vertreten wird durch Stickstoffoxyd; und das salpetersaure Kali ist Wasser, dessen eines Atom Wasserstoff ersetzt wird durch NO^2, das andere durch Kalium. Diese Theorie, wie jeder Chemiker weiss, ist gestützt auf Versuche. Sie umfasst 3 grosse Klassen von Körpern, welche jetzt als genau unterschieden betrachtet werden können. Im Jahre 1853 dehnte Gerhardt die Ansichten von Williamson aus, indem er 2 andere Typen der Molecülar-Structur unterschied, repräsentirt durch Wasserstoff und Ammoniak und gelangte so mit Hülfe der Radicaltheorie dazu die grössere Zahl der jetzt bekannten Körper auf die eine oder andere Art der 3 Typen zurückzuführen.

Wie jede Theorie in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, führten die vorhergehenden Betrachtungen zu Resultaten von ungeahnter Wichtigkeit; in der That wurde es bald klar, dass die Radicale, welche den Wasserstoff im Wasser ersetzten, nicht sämmtlich denselben chemischen Werth besassen. Wenn wir uns der Formeln der Salpetersäure und der Kohlensäure erinnern: $\left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ u. $CO + O$, so sehen wir, dass die Atomgruppe NO^2 ein Atom Wasserstoff und das Kohlenoxyd CO zwei Atome Wasserstoff des Wassers ersetzen müsste. Man sagt demnach, dass 1 Atom NO^2 äquivalent sei 1 Atom Wasserstoff und CO sei äquivalent 2 Atomen Wasserstoff. Das Radical der Phosphorsäure (PO) wird betrachtet als äquivalent 3 Atomen Wasserstoff. Professor Odling ist einer der ersten, welcher diese Verschiedenheit zwischen Aequivalent der Atome und Atomgruppen also bezeichnet hat:

Zusammengesetzte Radicale.

Aequivalent mit 1 Atom Wasserstoff:		Aequivalent mit 2 Atom Wasserstoff:	
Stickstoffoxyd	$(NO)'$	Kohlenoxyd	$(CO)''$
Methyl	$(CH^3)'$	Methylen	$(CH^2)''$
Aethyl	$(C^2H^5)'$	Aethylen	$(C^2H^4)''$

Die Beziehung der Aequivalente zu einander hat Prof. Kékulé bewogen, interessante Theorien über die Constitution der organischen Körper aufzustellen und das Verhältniss auseinanderzusetzen, welches besteht zwischen der Zusammensetzung und dem Aequivalent solcher Radicale, wie Methyl C^2H^3, Aethyl C^2H^5, Methylen CH^2, Aethylen C^2H^4 u. Acetyl C^2H^2.

Wenn man von 1 Molecül Sumpfgas CH^4 ein Atom Wasserstoff wegnimmt, so wird der Rückstand CH^3 Methyl genannt und kann sich von Neuem verbinden mit 1 Atom

Wasserstoff und das ursprüngliche Molecül Sumpfgas wieder erzeugen. Aber Methyl, anstatt sich mit 1 Atom Wasserstoff zu verbinden, kann dafür 1 Atom Chlor oder Brom aufnehmen d. h. Brom oder Chlor können die Stelle des 1 Atom Wasserstoff vertreten. Methyl ist somit äquivalent 1 Atom Wasserstoff und wird monovalent genannt. Wenn von 1 Molecül Sumpfgas 2 Atome Wasserstoff genommen werden, so wird das Uebrigbleibende CH^2 Methylen genannt und kann sich von Neuem verbinden mit 2 Atomen Wasserstoff oder anstatt des Wasserstoffs mit 2 Atom Chlor oder Brom und die Verbindungen CH^4, CH^2Cl^2, CH^2Br^2 bilden. Das Methylen ist demnach äquivalent 2 Atomen Wasserstoff und wird divalent genannt. Das Radical CH, welches übrig bleibt, nachdem 3 Atome Wasserstoff dem Sumpfgase entzogen worden sind, ist fähig mit 3 Molecülen Wasserstoff wieder 1 Molecül Sumpfgas zu erzeugen oder kann sich verbinden mit 3 Atomen Chlor und Chloroform $CHCl^3$ erzeugen. Der Rückstand CH ist demnach trivalent oder äquivalent 3 Atomen Wasserstoff. Man erkennt auf dieselbe Weise, dass der Kohlenstoff tetravalent oder äquivalent 4 Atomen Wasserstoff ist. Aber Kohlenstoff, Formen (CH), Methylen CH^2, Methyl CH^3 verbinden sich nicht allein mit Wasserstoff, Chlor oder andern Elementen in Folge ihres Aequivalents, sie verbinden sich auch unter sich und erzeugen sowohl natürliche wie künstliche Kohlenwasserstoffverbindungen (Hydrocarbüre).

Methyl verbindet sich mit Methyl und erzeugt Dimethyl oder Aethylhydrür $CH^3 + CH^3 = C^2H^6$; Methylen verbindet sich mit Methylen und bildet das Aethylen $CH^2 + CH^2 = C^2H^4$. Das Methylen ist divalent und das Methyl monovalent; desshalb verbindet sich Methylen mit 2 Aequivalenten Methyl und bildet Propylwasserstoff (C^3H^8), denn $CH^2 + 2\,CH^3 = C^3H^8$. Sechs Aequivalente Formen sind muthmaasslich enthalten in dem Benzol (C^6H^6); $6\,CH = C^6H^6$.

Was von dem Sumpfgase gesagt ist, bezieht sich ebenso auf Ammoniak. Das Ammoniak NH^3 bildet mit 1 Atom Wasserstoff weniger das monovalente Radical Amid NH^2; mit 2 Atomen Wasserstoff weniger das divalente Radical Imid NH; Stickstoff selbst ist trivalent d. h. er kann 3 Atome Wasserstoff in den Zusammensetzungen vertreten oder er kann sich verbinden mit 3 Atomen Wasserstoff. Wasser weniger ein Atom Wasserstoff erzeugt das monovalente Radical Hydroxyl (HO) und Wasser weniger zwei Atomen Wasserstoff giebt den divalenten Sauerstoff. Diese Radicale NH^2, NH, N, HO und O können sich unter sich

und mit Methyl, Methylen, Formen und Kohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Methyl, Methylen und Hydroxyl sind in dem gewöhnlichen Alkohol enthalten. Die Verbindung von Methyl, Kohlenstoff, Sauerstoff und Hydroxyl giebt Essigsäure ($C^2H^4O^2$); nemlich:

$$CH^3 + C + O + HO = C^2H^4O^2.$$

Das Glykokoll wird betrachtet als eine Verbindung von Methylen, Amid (NH^2), Kohlenstoff, Sauerstoff und Hydroxyl. Nemlich:

$$CH^2 + NH^2 + C + O + HO = C^2H^5NO^2 = \text{Glykokoll}.$$

Die Radicale $C, CH, CH^2, CH^3, HO, O, N, NH, NH^2$ und CO werden betrachtet als die wesentlichen Bestandtheile der wichtigsten organischen Verbindungen. Es kommt oft vor, dass aus der Verbindung derselben Radicale zwei oder mehre zusammengesetzte Radicale entstehen, von derselben Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Eigenschaften. Das Glykokoll, ebenso wie das Glykolamid enthält die Radicale Methylen, Hydroxyl, Kohlenoxyd und Amid. In ähnlichen Fällen hängt die Natur des zusammengesetzten Körpers von der Stellung der Radicale ab, wie es folgende Formeln nachweisen:

$$CH^2, NH^2, CO, HO = C^2H^5NO^2 = \text{Glykokoll}$$
$$CH^2, HO, CO, NH^2 = C^2H^5NO^2 = \text{Glykolamid.}$$

Das grosse Problem, dessen wissenschaftliche Lösung die Chemiker beschäftigt, ist: 1) zu bestimmen, welche Radicale der oben erwähnten Natur in einem organischen Körper enthalten sind und 2) wie diese Radicale unter sich gruppirt sind:

Man kann ein solches Molecül construiren, indem man es in Contact bringt mit Radicalen, welche man in diesem Molecül vermuthet z. B. 2 Molecüle Jodpropionsäure in Verbindung mit metallischem Silber werden ihr Jod verlieren und die Ueberbleibsel der beiden Molecüle werden vereinigt bleiben. Eine neue Säure: Adipinsäure wird so gebildet:

$$\begin{array}{l} \text{Jodpropionsäure} \left\{ \begin{array}{l} COHO \\ CH^2 \\ CH^2J \end{array} \right. \\ \text{Jodpropionsäure} \left\{ \begin{array}{l} CH^2J \\ CH^2 \\ COHO \end{array} \right. \end{array} + 2\,Ag = 2\,AgJ + \left\{ \begin{array}{l} COHO \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \\ COHO \end{array} \right.$$

oder $C^6H^{10}O^4$ = Adipinsäure.

Wir kennen also die Radicale der Adipinsäure und ihre Ordnung, wenn wir im Besitze derselben Formeln für die Jodpropionsäure sind. Wir verdanken diese herrliche Synthese

dem Prof. Wislicenus in Zürich. Herrn Berthelot ist es gelungen, die Repräsentanten der Hauptklassen der Kohlenwasserstoffe darzustellen. Die Herren Bauer und Versow in Wien haben das Amylen C^5H^{10} zuerst dargestellt; eine Verbindung $C^{10}H^{16}$ scheint identisch zu sein mit dem Tereben, einem Körper, welcher sich aus dem Terpenthinöl darstellen lässt.

Im Laufe des letzten Jahres ist vielfach Isomerie studirt worden, und eine Folge dieses Studiums ist die nachstehende Entdeckung. Man kennt 2 Verbindungen, welche die Formel CN^2H^4O haben. Die eine ist cyansaures Ammoniumoxyd, die andere Harnstoff. Bis vor kurzem kannte man nur eine entsprechende Schwefelverbindung: Schwefelcyanammonium. Prof. Reynolds hat jetzt einen Schwefelharnstoff dargestellt, einen Körper, isomer dem Schwefelcyanammonium. So werden allmählig unsere Ideen über die atomistische und molecülare Constitution der Körper vervollkommnet, und in dem Maasse, als unsere Kenntnisse sich vermehren, neue Fragen aufgeworfen, und zusehends wächst unsere Macht über die Elemente. Es ist schon möglich geworden, in unsern Laboratorien Körper von sehr complicirter Natur herzustellen, welche man noch vor wenigen Jahren nur in dem Organismus der Thiere und Pflanzen aufgefunden hat.

Das Alizarin, dieser prächtige Farbstoff der Wurzel von Rubia tinctorum, ist im Laufe dieses Jahres von den Herrn Liebermann und Gräbe künstlich dargestellt worden. Nach so gewonnenen Resultaten ist zu hoffen, dass wir mit der Zeit fast alle Substanzen, welche sich im Pflanzen und Thierkörper vorfinden, werden erzeugen können. Man verstehe jedoch wohl den Sinn unserer Worte. Die Chemie vermag nicht, solche organische Gebilde herzustellen, wie die Muskelfaser oder die Blätter eines Baumes; aber ähnliche Molecüle, wie die, welche man in einem Blatte oder einem Baumstamme findet, werden ohne Zweifel eines Tages aus ihren Elementen dargestellt werden.

Ich kann diesen Vortrag nicht beenden, ohne noch 2 oder 3 Arbeiten von grosser Wichtigkeit zu erwähnen.

Prof. Bunsen in Heidelberg hat eine Abhandlung veröffentlicht über das Auswaschen der Niederschläge. Alle, welche diese chemischen Manipulationen kennen, wissen, wieviel Zeit man verliert, bis eine Flüssigkeit ein Filter durchlaufen hat. Bunsen hat gefunden, dass die Schnelligkeit der Filtration fast proportional ist der Differenz zwischen dem äussern und innern Druck auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn ein Trichter auf den Hals einer Flasche mit Hilfe

eines durchbohrten Korks eingefügt wird und man entfernt die Luft aus der Flasche, so wird die Flüssigkeit des Filters um so schneller durchlaufen, je mehr der atmosphärische Druck in der Flasche vermindert sein wird. Vergleichende Versuche, die einen nach der alten Methode, die andern nach der neuen, haben bewiesen, dass die Filtration, das Auswaschen und Trocknen des Niederschlags, welche Operationen in einem Falle 7 Stunden nach der alten Methode erforderten, sich in 13 Minuten ausführen liessen, inbegriffen die Filtration in das Innere der Flasche, welche vorher luftleer gemacht worden. Aber Zeitgewinn ist nicht der einzige Vortheil der vervollkommneten Methode der Sammlung und Waschung der Niederschläge. Eine vollständige Auswaschung mit geringerer Quantität Wasser als nach der gewöhnlichen Methode ist nicht der geringere Vortheil der genialen Methode von Bunsen.

Eine sehr wichtige Arbeit ist von Prof. Liebig publicirt worden über die Verbesserung der nährenden Eigenschaften des Brodes. Gewisse Mengen von phosphorsauren und andern Salzen bilden einen nothwendigen Bestandtheil eines gesunden Nahrungsmittels. Man weiss nun, dass eine Menge dieser Salze, welche natürliche Bestandtheile des Getreides ausmachen, in der Kleie zurückbleiben. Liebig schlägt nun vor, dem Mehle Salze von ähnlicher Natur zuzusetzen wie die, welche in der Kleie enthalten sind und zugleich die Kohlensäure, welche durch die Gährung entwickelt wird, durch Zufügen eines kohlensauren Salzes zu entwickeln. Es heisst, dass das nach der Methode von Liebig hergestellte Brod von ausgezeichneter Beschaffenheit und dem nach der gewöhnlichen Methode gebacknen Brode vorzuziehen sei.

Der Director der Münze, Herr Thom. Graham, hat seine Untersuchungen über die Absorption des Wasserstoffgases vom Palladium fortgesetzt. Palladium ist fähig, mehr als das 900fache Volum Wasserstoffgas zu absorbiren und eine Verbindung zu bilden, welche aus fast gleichen Aequivalenten beider Körper besteht. Hydrogenium, welcher Name von Graham dem so gebundenen Wasserstoff beigelegt wurde, verhält sich in diesem Falle wie ein Metall und so ist die Meinung einiger Gelehrten bestätigt, dass das Wasserstoffgas wirklich der Dampf eines Metalls ist. Das specifische Gewicht des Hydrogenium, so wie es in der Metalllegirung enthalten ist, wurde zu 1,95 gefunden.

Diese Versuche sind in mehr als einer Beziehung merkwürdig. Das Palladium, welches Wasserstoffgas absorbirt

und sich mit ihm verbindet, verändert seinen Aggregatzustand nicht, es bleibt fest, aber es dehnt sich aus, als ob es erhitzt worden wäre. Das Palladium hat demnach seine relative Stellung verändert und sich mit Wasserstoff verbunden, während der Zusammenhang des Metalles unberührt geblieben ist.

Zum Schlusse will ich Ihre Aufmerksamkeit noch auf eine schöne Arbeit von Prof. Tyndall lenken, über eine neue Methode, gasförmige Substanzen mit Hülfe des Lichtes zu zersetzen. Die schönen Versuche von Tyndall setzen die Bewegungen der Atome, Molecüle und die Beziehungen dieser Bewegungen mit den chemischen Zersetzungen ins herrlichste Licht. Sie werden ohne Zweifel in Zukunft für die chemische Dynamik ein schätzbares Material bilden.

Bereitungsweise reinen Sauerstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur.

Lässt man nach Böttger ein sogenanntes Ozonid mit einem Antozonid unter gleichzeitiger Mitwirkung einer ganz schwachen Säure zusammentreten, so entwickelt sich reinstes Sauerstoffgas. Am zweckmässigsten hierzu erwiesen sich das Bleihyperoxyd und das Baryumhyperoxyd. Ueberschüttet man (etwa in einer tubulirten, mit Trichterröhre versehenen Retorte) ein aus gleichen Gewichtstheilen Bleihyperoxyd und Baryumhyperoxyd bestehendes Gemisch (welches sich willkürlich lange, ohne zersetzt zu werden, aufbewahren lässt) mit ganz schwacher Salpetersäure (von circa 9° Baumé), so sieht man augenblicklich einen ruhigen Strom reinsten, von Ozon und Antozon völlig freien Sauerstoffgases sich entwickeln, und zwar in Folge von zunächst auftretendem Wasserstoffhyperoxyd, welches im Momente seines Entstehens durch die Gegenwart des Bleihyperoxyds in Wasser und gewöhnlichen inactiven Sauerstoff zerfällt. (*Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins von 1867—68 im Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 48.*). *B. E.*

Die Schwefelgewinnung in Italien.

Schon lange erfreuen sich die Schwefelwerke Italiens wegen ihres Reichthums eines grossen Rufes und ihre gegenwärtigen Erträgnisse rechtfertigen denselben vollständig. Die

jährliche Ausbeute beläuft sich jetzt auf 300,000 Tonnen (à 20 Ctr.), welche einen Geldwerth von 14,400,000 Fl. haben. Aber dieses enorme Quantum ist erst in der neuesten Zeit erreicht worden, denn im Jahre 1830 wurde nur ein Zehntel davon gewonnen. Die grössere Menge davon liefert Sicilien; vor 7 Jahren fing auch die Romagna an, die Schwefelgewinnung zu vermehren, schon 1862 wurden 8000 Tonnen ausgeführt, und seitdem ist die Production fortwährend gestiegen.

Seit 14 Jahren wendet man in Sicilien ein zweckmässigeres Verfahren zur Trennung des Schwefels von dem anhängenden Gesteine an. Früher geschah diese Trennung in offenen Oefen, wobei natürlich viel Schwefel verbrannte; jetzt errichtet man meilerähnliche Haufen und bedeckt sie zur Abhaltung der Luft mit einer dichten Erdschicht. Die zum Abschmelzen erforderliche Hitze wird zwar immer noch durch Verbrennen eines Theils Schwefels hervorgebracht, aber der sich dadurch ergebende Verlust ist gegen früher verhältnissmässig gering; weitere Vortheile des neuen Verfahrens sind, dass es ohne erhebliche Belästigung der Umgebung und der Arbeiter ausgeführt werden kann.

Ein grosser Theil Siciliens besteht aus einer Gyps- und Schwefel haltenden Formation, welche sich vom Berge Aetna bis in die Nähe von Trapani erstreckt; ihre Ertragsfähigkeit nimmt auf diesem Wege allmählig ab, denn sie ist am grössten bei Caltanisetta und Girgenti, minder bei Catania und Palermo und am geringsten bei Trapani. In Sicilien sowohl, wie in der Romagna schliesst die Gypsformation auch Kalksteine und Thon, welche mehr oder weniger merglig sind, ein. Sowohl in diesen, als auch in den Kalksteinen findet sich der Schwefel gleichförmig oder unregelmässig vertheilt, zuweilen auch zu kleinen parallelen Streifen vereinigt, und manchmal krystallisirt. In letzteren Falle ist er oft von Cölestin begleitet. In den Thonen und Schiefern bildet der Schwefel meist kuglige Massen.

In Sicilien selbst wird nur ein kleiner Theil des gewonnenen Schwefels einer Läuterung unterworfen, der grössere Theil vielmehr roh exportirt. Im Handel unterscheidet man 3 Hauptqualitäten, welche dann noch in 7 Unterklassen zerfallen. Auf der ganzen Insel sind jetzt etwa 50 Werke im Betriebe, welche über 20,000 Menschen Beschäftigung geben.

Die Romagna-Schwefelwerk-Gesellschaft hat 8 Werke, von denen 5 in der Provinz Forli und 3 am Monte Feltre in der Provinz Urbino und Pescaro liegen. Das geläuterte Product wird hauptsächlich von Rimini aus versendet, wo sich

die Läuterungsanstalten befinden. Das Schwefelgestein der Romagna enthält ohngefähr 31% Schwefel, 27% Kalk und 41% Thon. Früher bekam man von diesen 31% Schwefel nur etwa 10% wieder, jetzt aber, bei verbesserter Einrichtung 25%. (*Americ. Journ. of Pharm. 1868 aus demselben in Wittstein's Vierteljahresschrift. Bd. XVIII. Heft 4. p. 595. 1869.*). *C. Schulze.*

Neuer Apparat für die Destillation der Schwefelsäure.

Der hohe Preis der Platingefässe und ihre kostspielige Reparatur sprechen sehr gegen die Anwendung derselben bei der Concentration der Schwefelsäure. Cotelle hat einen einfachen für diesen Zweck bestimmten Apparat erfunden. Derselbe besteht aus einer Säule, die im Innern aus unschmelzbaren Steinen besteht, nach Aussen hin aus gewöhnlichen Steinen aufgeführt wird und an beiden Enden mit Verschlüssen aus feuerfestem Thon versehen ist.

In dem unteren Theile der mit Bimsteinstücken gefüllten Säule sind Oeffnungen angebracht, durch welche erhitzte Luft eintritt, während die Säure fortdauernd in die Säule durch eine Oeffnung, welche im Centrum des oberen Verschlusses angebracht ist, einfliesst. Die Säure verbreitet sich über die Bimsteinstücke und kommt mit der erhitzten Luft in Berührung. Jemehr die Säure in der Säule herabsteigt; um so heissere Stelle trifft sie an. Die Säure concentrirt sich so fortdauernd und hat den gewünschten Concentrationsgrad erreicht, sobald sie die unterste Stelle der Säule erreicht hat. Handelt es sich um eine Destillation, so regelt man das Einfliessen der Säure so, dass dieselbe sich vollständig verflüchtigt hat, bevor dieselbe das unterste Ende der Säule erreicht hat. (*Journal de pharmacie et de chimie, Juliheft 1869.*). *Sch.*

Ueber Kalium bromatum.

Das Bromkalium enthält bisweilen Chlorkalium und sehr oft Jodkalium. Letzteres giebt der Lösung des Bromkalium einen sehr unangenehmen Geschmack. Bobierre und Herbelin haben eine Methode für den Nachweis des Jodkalium im Bromkalium und für die Darstellung eines reinen Brom-

kalium angegeben. Man pulvert einen Krystall von dem zu prüfenden Bromkalium, bringt das Pulver auf ein Uhrglas, dieses auf einen Teller, auf welchem Bromwasser sich befindet. Teller und Uhrglas bedeckt man mit einer Glasglocke. Ist das KBr rein, so erleidet es keine Veränderung; ist dagegen KJ in dem KBr enthalten, so wird letzteres durch ausgeschiednes Jod braun gefärbt. Enthält das KBr nur Spuren von KJ, sodass die Färbung nicht deutlich zu sehen ist, so wirft man den betreffenden Bromkaliumkrystall in ein Stöpselglas, welches mit Benzin gefüllt ist. Letzteres nimmt sofort eine rosa Farbe an. Die beiden Autoren glaubten, auf diese Weise das KBr von Jod befreien zu können, wenn sie eine weitere Waschung des KBr mit Benzin bis zur vollständigen Entfärbung eintreten liessen. Da nun aber die Einwirkung der Bromdämpfe nicht bis in das Centrum der Bromkaliumkrystalle reicht, so war diese Methode nicht durchführbar. Lässt man dagegen auf eine concentrirte Lösung von KBr, welche bis zum Sieden erhitzt ist, Bromwasser einwirken, so wird Jod in Freiheit gesetzt und vollständig entfernt, sobald die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Brom enthält. Letzterer wird durch Erhitzen und Eindampfen bis zur Trockniss entfernt. Das so in Pulverform erhaltene, vollständig jodfreie Bromkalium lässt man krystallisiren. (*Journal de pharm. et de chimie, Septemberheft 1869.*). *Sch.*

Nickelgehalt des Magnesits.

Professor Poleck giebt die interessante Notiz, dass der in grossen Quantitäten gegenwärtig in den Handel gebrachte Magnesit von Baumgarten sehr häufig Nickeloxyd enthalte. Poleck hat diesen Gehalt wiederholt beobachtet und einmal 0,062 pC. Nickeloxyd darin gefunden. Da die Rückstände aus der Anwendung des Magnesits zur Darstellung von Kohlensäure in den Mineralwasserfabriken häufig auf Bittersalz verarbeitet werden, so kann dieses sehr leicht nickelhaltig im Handel vorkommen. Hier ist der Pimelit die Quelle des Nickeloxydes; nach Schmidt enthält derselbe 3,266 pC., nach Bär 2,78 pC. Nickeloxyd. In dem Magnesit von Baumgarten kommen apfelgrüne, stark nickelhaltige Partien vor, welche zugleich Thonerde und Kieselsäure enthalten, ihnen verdankt jedenfalls die Handelswaare den Nickelgehalt. (*Poleck, Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderung der fliessenden Gewässer*). *Hbg.*

Metalllegirungen und ihre Anwendung.

Matthiessen unterscheidet drei Klassen von Legirungen:

1) chemische Verbindungen,
2) mechanische Gemenge,
3) Lösungen des einen Metalls im andern.

Zu der ersten Klasse gehören diejenigen Legirungen, in welchen die betreffenden Metalle durch die mit starker Wärmeentwicklung vor sich gehende Vereinigung physikalische und chemische Eigenschaften erlangen, die sich nicht vorhersehen liessen. So z. B. die Legirungen von Gold mit Zinn, Blei oder Zink, welche ausserordentlich spröde und zu praktischen Zwecken ganz ungeeignet sind.

Bei der zweiten Klasse findet ein ähnliches Verhalten der Metalle gegen einander statt, wie zwischen Aether und Wasser, jener nimmt von diesem und dieses von jenem etwas auf, wenn man sie zusammen schüttelt, aber die Hauptmasse bleibt gesondert. So ist es z. B. mit Blei und Zink, jenes nimmt beim Zusammenschmelzen mit diesem 1,6 Proc. Zink, dieses von jenem 1,2 Proc. Blei auf, aber es bilden sich zwei Schichten, die obere Zink, die untere Blei. Jene ist spröde, diese biegsam.

Legirungen der ersten und zweiten Art sind verhältnissmässig selten und zum praktischen Gebrauch kommen nur die der dritten Klasse. Es ist mit diesen ähnlich wie mit Chlorkalium und Chlornatrium, welche Salze durch Zusammenschmelzen eine gänzliche Veränderung gewisser physikalischer Eigenschaften erleiden, ohne dass man doch sagen könnte, sie hätten sich chemisch verbunden. Diese Legirungen besitzen die schätzbare Eigenschaft, dass die Metalle darin gleichmässig vertheilt sind. Ihre Anwendung beruht darauf, dass sie gewisse physikalische Eigenschaften in viel höherem Maasse besitzen wir ihre Componenten. Die Eigenschaften zerfallen in zwei Klassen:

1) solche, die in allen Fällen der Legirung ertheilt werden annähernd in demselben Verhältniss, wie ihre Bestandtheile dieselben besitzen,

2) solche, die in einigen Fällen in dem Verhältniss der Legirung mitgetheilt werden, wie die Bestandtheile sie haben, in andern nicht.

Zu der ersten Klasse gehören spec. Gewicht, spec. Wärme und Ausdehnung durch Wärme. Dass das spec. Gewicht der Legirungen das Mittel hält zwischen dem der Componenten

ergiebt sich, wenn man an den einen Arm einer Wage die Legirung, an den andern die unverbundenen Metalle hängt und beide dann in Wasser taucht. Ebenso findet sich die Gleichheit der spec. Wärme durch die gleiche Erwärmung, welche kaltes Wasser erleidet, wenn man die Legirung und ihre Bestandtheile hineintaucht, nachdem sie beide zuvor in kochendem Wasser erwärmt worden.

Eine Messingstange dehnt sich durch Wärme eben so stark aus, wie eine aus Zink und Kupfer in demselben Verhältniss zusammengesetzte Stange.

Zu der 2. Klasse physikalischer Eigenschaften gehören Wärme- und Elektricitäts-Leitung, Härte, Zähigkeit etc.

Während Legirungen aus Zinn, Blei, Zink oder Cadmium die Elektricität im Verhältniss des relativen Volums ihrer Bestandtheile leiten, zeigt eine Legirung aus Gold, dessen Leitungsfähigkeit = 80, und Silber, dessen Leitungsfähigkeit = 100, bei gleichem Volum der Metalle eine Leitungsfähigkeit von nur 15.

Wenn man die Leitungsfähigkeit verschiedener Reihen von Legirungen durch Curven darstellt, so zeigen sich drei typische Formen: die erste entsprechend einer fast graden Linie, die zweite dem Buchstaben L, die dritte einem U.

Nach den Versuchen von Wiedemann und Franz ist die Leitungsfähigkeit von Legirungen und Metallen für Wärme dieselbe wie für Elektricität.

Klang. Stäbe von Legirungen und deren Componenten zeigen beim Anschlagen eine grosse Verschiedenheit des Tons. Die klangvollste Legirung entspricht in ihrer Zusammensetzung meist derjenigen, die sich am Wendepunkte der Elektricitätsleitungscurve befindet.

Zähigkeit. Drähte aus Metallen erfordern bei gleichem Durchmesser zum Zerreissen eine geringere Kraft als solche von Legirungen derselben Metalle. Die zähesten Legirungen sind diejenigen, welche dem Wendepunkte der Leitungscurve entsprechen.

Elasticität. Sie ist gleichfalls grösser bei den Legirungen wie bei den Componenten und wiederum bei derjenigen Legirung am stärksten, die dem Wendepunkt der Elektricitätsleitungscurve entspricht.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass die chemische Zusammensetzung der praktisch anwendbaren Zwei-Metall-Legirungen denen correspondirt, die sich am Wendepunkte der Leitungscurve befinden und dass, wenn es sich um eine Legirung von besondern physikalischen Eigenschaften handelt,

es ebensogut sein werde, diejenige zu probiren, welche eben jenem Wendepunkte entspricht. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. March. 1869. Sec. Ser. Vol. X. Nr. IX. p. 554.*). *Wp.*

Neue Darstellungsmethode des schwefelsauren Manganoxyduls.

F. Mahla benutzt zur Darstellung des schwefelsauren Manganoxyduls die bei der Chlorentwicklung restirende Flüssigkeit, welche mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt wird. Der Niederschlag wird auf einem Muslinfilter gesammelt und mit reinem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mit Silbernitrat mehr giebt. $^3/_4$ des Breies bringt man in eine Porzellanschale und setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur Auflösung hinzu; die Lösung erhitzt man bis zum Sieden und setzt nach und nach in kleinen Portionen das letzte $^1/_4$ des erhaltenen Niederschlages hinzu, bis die Flüssigkeit nach der Filtration durch Tannin nicht mehr gefärbt wird. Die ganze Menge der filtrirten Flüssigkeit dampft man bis zur Syrupconsistenz ein. Die ersten Krystallgruppen enthalten bisweilen Gyps. Diese Verunreinigung kann leicht durch Eindampfen der filtrirten Lösung zur Trockniss und Filtriren des mit wenig Wasser wieder aufgenommenen Rückstandes beseitigt werden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XVII. Nr. IV.*). *Sch.*

Magnetisches Eisenoxyd-oxydul und seine Salze.

Der seit undenklichen Zeiten bekannte Aethiops martialis soll in reinem Zustande gleiche Aequivalente Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten. Aus Eisenfeile, Wasser und verdünnten Säuren dargestellt, ist der Aethiops martialis oft ein Gemisch von magnetischem Eisenoxyd-oxydul, von Eisenoxyd und von metallischem Eisen. Liebig und Wöhler haben gezeigt, dass eine Lösung, bestehend aus gleichen Aequivalenten schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul, in eine Lösung von Ammoniak gegossen, einen Niederschlag von schwarzem Eisenoxyd-oxydul entstehen lässt, welchen Chlorwasserstoffsäure leicht zu einer gelben Flüssigkeit löst. Dieses schwarze magnetische Eisenoxyd-oxydul bildet eigenthümliche Salze, welche bisher nicht bekannt waren.

Lefort hat zuerst diese Salze dargestellt und auch eine Methode angegeben, um chemisch reines Eisenoxyd-oxydul darzustellen, welches auch an der Luft möglichst haltbar ist. Lefort wendet die von Liebig und Wöhler angegebene Darstellungsmethode mit einer kleinen Modification an, welche darin besteht, dass das nach gleichen Aequivalenten berechnete Gemenge von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz in eine siedende, sehr concentrirte Lösung von ätzendem Kali oder Natron eingetragen wird.

100,0 Grm. kryst. FeO, SO^3 werden unter Luftabschluss in der kleinsten Menge luftfreien destillirten Wassers kalt gelöst. Ferner werden 200 Grm. kryst. FeO, SO^3 in eine Schale gebracht, welche schon 50,0 Grm. Salpetersäure und 50,0 Grm. Wasser enthält. Nach erfolgter Oxydation des Eisenoxyduls durch Erhitzen auf dem Sandbade wird die erhaltene, braunröthliche Lösung nach dem Erkalten zu der Lösung des Eisenoxydulsalzes gegossen.

Schliesslich löst man einen grossen Ueberschuss von Natron- oder Kalihydrat in der doppelten Menge Wassers auf, bringt die Lösung in einer Porzellanschale zum Sieden und giebt die gemischte Eisenlösung tropfenweise hinzu. Unter Temperaturerhöhung entsteht ein schwarzer Niederschlag von hydratischem und magnetischen Eisenoxydoxydul von grosser Dichtigkeit, welcher leicht durch Decantation mit luftfreiem destillirten Wasser ausgewaschen werden kann. Ueber Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet stellt es ein glänzend schwarzes Pulver dar, welches sich an der Luft lange Zeit ohne Oxydation hält. Es hat die Zusammensetzung

$$FeO + Fe^2O^3 + HO.$$

Es löst sich in HCl und conc. Schwefelsäure wie ein einfaches Oxyd. Die Darstellung der in Wasser löslichen Salze dieses Oxydes ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil sich die Lösungen derselben schon unter 60° C. zersetzen; die in Wasser unlöslichen Salze können nicht durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Selbst conc. Lösungen von AsO^5, PO^5 und HCy wirken nur sehr langsam und unvollständig ein. Lefort hat besonders das Chlorür und das Sulfat dieses Oxydes untersucht.

Das Chlorür des schwarzen Eisenoxyd-oxyduls löst sich sehr schnell in conc. Salzsäure unter Wärmeentwicklung auf; man stellt daher, um eine stabile Chlorverbindung zu erhalten, die Lösung in eine Kältemischung. Bei etwas Säureüberschuss erhält man eine schön citronengelb gefärbte Lösung, welche über SO^3 concentrirt wird. Aus der syrup-

dicken Lösung setzen sich gelbe, sehr hygroskopische, warzenähnliche Krystalle ab. Dieses Chlorür schmilzt bei 45°, verliert Wasser bei 50°, giebt bei 90° Salzsäure ab und nimmt Sauerstoff auf. Beim Erhitzen der Lösung des Chlorürs zersetzt sich diese in Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz. Die Analyse giebt die Formel:

$$FeCl + Fe^2Cl^3 + 18HO.$$

Das Sulfat des magnetischen Eisenoxyd-oxyduls erhielt Lefort auf folgende Weise. Man bringt in einen Glas- oder Porzellanmörser, welcher in einer Kältemischung steht, kleine Mengen des magnetischen Eisenoxyd-oxyduls in Breiform und vertheilt letzteres sorgfältig in verdünnter Schwefelsäure. Nachdem die Säure fast ganz gesättigt ist, bringt man die Mischung in einen Ballon und überlässt sie unter öfterem Umschütteln mehre Tage sich selbst. Es bildet sich alsdann ein vollständig weisses Salz, welches man vermittelst Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit trennt. In der geringsten Menge kalten Wassers gelöst wird die filtrirte Lösung über CaO und SO^3 eingedampft. Es setzen sich aus der conc. Flüssigkeit weisse, warzenähnliche Krusten ab, welche an trockner Luft sich nicht verändern, aber mit grosser Schnelligkeit Feuchtigkeit absorbiren. Das Sulfat verliert bei 75° Wasser, auf eine höhere Temperatur erhitzt schmilzt es nicht, zersetzt sich aber in schwefelsaures Eisenoxydul und in schwefelsaures Eisenoxyd. Es ist nach der Formel: $FeO, SO^3 + Fe^2O^3, 3SO^3 + 15HO$ zusammengesetzt. Das magnetische Eisenoxyd-oxydul ist also eine salzfähige Base von schwächerer Affinität zu den Säuren, als das Eisenoxydul und das Eisenoxyd für sich betrachtet. (*Journal de pharm. et de chimie, Augustheft 1869.*). *Sch.*

Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls.

Bis jetzt hat die Ansicht geherrscht, dass ein Phosphorgehalt über 0,1 pC. im Schmiedeeisen und Stahl die Festigkeit der letzteren höchlichst beeinträchtige. Aber schon Miller fand in einem sehr dehnbaren und tragfähigen Stahleisen einen Phosphorgehalt von 0,292 pC.

B. H. Paul (Journ. Chem. Soc. [2] 7,81) hat nun 7 Proben verschiedener Stahleisensorten, die aus verschiedenem Roheisen dargestellt waren, und 2 Proben Gussstahl analysirt. Alle waren durch Umwandlung aus Roheisen mittelst

des Heaton-Processes (durch salpetersaures Alkali) gewonnen und auf ihre Festigkeit und Dehnbarkeit geprüft.

Der niedrigste Phosphorgehalt betrug 0,144 pC. bei einer Eisensorte. Diese hatte die Festigkeit von 46547 Pfd. auf den Quadratzoll Querschnitt und 21,0 pC. bleibende Dehnung des Stabes. Die übrigen sechs Eisensorten zeigten an Phosphorgehalt 0,170 bis 0,311 pC. Die Festigkeit variirte von 51181 bis 52842 Pfd. und die bleibende Dehnung von 23,7 bis 28,6 pC. Der eine Gussstahl hatte bei 0,240 pC. Phosphorgehalt eine Festigkeit von 80916 Pfd., der andere bei 0,241 pC. Phosphorgehalt eine solche von 106602 Pfd. auf den Quadratzoll Querschnitt.

Es scheint hiernach festzustehen, dass ein grösserer Phosphorgehalt öfters angetroffen werden könne, ohne die guten Eigenschaften des Stahls und Schmiedeeisens wesentlich zu schädigen, und es muss daher jener schädliche Einfluss entweder von der Art der Phosphorverbindung oder von der gleichzeitigen Anwesenheit anderer Bestandtheile abhängen. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 440—441.*).

B. E.

Ein Reagens auf Eisen und Kupfer.

Die weingeistige Tinctur von Campecheholz ist ein Reagens von unvergleichlicher Empfindlichkeit auf Eisen und Kupfer. 12 bis 15 Grm. Campecheholz in dünnen Spänen werden 1—2 Tage lang mit 100,0 Weingeist macerirt. Tröpfelt man von dieser Tinctur 20 Tropfen in 200 CC. Eisen- und Kupfer-freies Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb, wenn Kohlensäure vorwaltet oder rosa-violett, wenn alkalische Bicarbonate, alkalische Erden oder Ammoniak vorherrschen. Es genügt alsdann, einen Eisendraht, den man von jeder Spur Rost befreit hat, 1 bis 2 Minuten lang einzutauchen, um eine Farbenänderung in der Flüssigkeit hervorzubringen. Die Flüssigkeit wird blau, indem sich von dem Metall blaue Streifen in die Flüssigkeit senken. Kupfer bringt ganz dieselbe Reaction hervor. Felix Bellamy sagt, dass 1 Th. Eisen in 20 Millionen Th. Wasser, d. h. circa 1,0 Eisen in 20 Cubikmeter Wasser, mit diesem Reagens noch deutlich nachgewiesen werde, wenn Tinct. Gallar., Rhodankalium und beide Eisencyansalze keine Reaction mehr geben. Wasser, welches durch eiserne oder kupferne Röhren geht, löst stets soviel Eisen oder Kupfer auf, dass man mit diesem Reagens

eine charakteristische Reaction erhält. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Metall als Bicarbonat löst, da solch ein Wasser, vorsichtig gekocht, keine Reaction mehr giebt. (*Journal. de pharm. et de chimie, Octbrheft 1869.*). *Sch.*

Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg.

Das gediegene Silber von Kongsberg enthält 0,002 — 0,3 pC. Gold. An Gold reiche Verbindungen finden sich selten. Hiortdahl unterscheidet zwei Reihen derselben von 45 — 53,1 und 26,9 — 28 pC. Goldgehalt. Für diese Reihen nimmt er die Formeln $AgAu$ und Ag^4Au an.

Der Goldgehalt des von den Werken in Kongsberg herrührenden Silbers ist oft grösser, als die Analyse des Silbererzes angiebt. Dies rührt von Eisenkiesen her, die ein wenig Gold enthalten und mit den Silbererzen zusammengeschmolzen werden. Das Gold in diesen Kiesen ist wahrscheinlich an Selen oder Tellur gebunden, deren Gegenwart leicht nachzuweisen ist. (*Journ. f. pr. Ch. 1868. III. Bd. S. 256.*). *B. E.*

Abfuhr edler Metalle nach Asien.

Während noch vor 10 Jahren der Abfluss von Silber nach China, Japan, Indien etc. ein ungeheurer war, hat sich dies in letzter Zeit dahin geändert, dass die Asiaten jetzt eben so gern Goldmünzen annehmen.

Die Abfuhr nach Asien betrug im Jahre:

	an Silber		an Gold	
1857	134	Millionen	3,5	Mill. Thaler.
1859	109	„	6	„ „
1864	113	„	46	„ „
1865	65	„	29	„ „
1866	47	„	19	„ „
1867	13,5	„	11	„ „

(*Volkszeitung*). *H. L.*

Darstellung von Phosgen aus Chloroform.

Das Chloroform zersetzt sich mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Phosgen:

$$2\,CHCl^3 + 3\,O = 2\,COCl^2 + H^2O + Cl^2.$$

Ein Gemisch von 40 Th. conc. Schwefelsäure, 5 Th. saurem chromsauren Kali und 2 Th. Chloroform liefert im Wasserbade erhitzt ein sauerstofffreies Gas. Wird das beigemengte Chlor durch eine mit metallischem Antimon gefüllte Röhre entfernt, so enthält das Gas neben etwas Kohlensäure nur noch Phosgen und etwas Chloroformdampf.

A. Emmerling und B. Leuggel leiteten das nach obiger Methode erhaltene Phosgengas durch eine mit Eis gekühlte U-Röhre, um dasselbe von dem Chloroformdampf zu befreien und fanden hierbei, dass sich das Phosgengas leicht zu einer leicht beweglichen, sehr flüchtigen Flüssigkeit condensiren lässt. Der Siedepunkt des flüssigen Phosgens liegt bei ungefähr + 8⁰. Referent glaubt, dass die Bildung des Phosgengases aus Chloroform nach obiger Gleichung auch bei der Zersetzung des Chloroforms durch Licht und Luft eintritt und zwar gleichzeitig mit der Bildung von Phosgengas und Chlorwasserstoff nach der Gleichung

$$CHCl^3 + O = COCl^2 + HCl.$$

Das gleichzeitige Auftreten von freiem Chlor und Chlorwasserstoff in durch Licht und Luft zersetztem Chloroform würde in den beiden Gleichungen seine Erklärung finden. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. II. Jahrgang. Nr. 16. Novbr. 1869.*). *Sch.*

Darstellung von Chloralhydrat und Eigenschaften desselben.

Leitet man trocknes Chlor in absoluten Alkohol, bis letzterer zu einer festen weissen krystallinischen Masse erstarrt und sublimirt das so erhaltene rohe Chloralhydrat in einem aus zwei aufeinander gestellten Trichtern construirten Sublimationsapparat, so erhält man reines Chloralhydrat in schönen nadelförmigen Krystallen. Daniel Müller und Richard Paul haben auf diesem Wege mehr als die doppelte Menge des angewandten absoluten Alkohols an Chloralhydrat erhalten.

Das Chloralhydrat ist nicht nur ein Hypnoticum und Anaestheticum, sondern auch, wie O. Liebreich in neuster

Zeit gezeigt hat, ein sicheres Antidot bei Strychninvergiftungen. Giebt man Hunden grosse Dosen von Chloralhydrat, welche den sicheren Tod derselben herbeiführen würden, lässt die Wirkung des Chloralhydrats eintreten und injicirt dann subcutan Strychnin und zwar ebenfalls wieder Dosen, welche das Thier tödten würden, so beobachtet man, dass die Wirkung des Chloralhydrats durch das Strychnin aufgehoben wird und dass sich das Thier bei gehöriger Pflege wieder vollständig erholt. O. Liebreich hat auch mit Erfolg den umgekehrten Versuch gemacht, d. h. zuerst Strychnin injicirt und dann Chloralhydrat gegeben. Hunde, denen dieselbe Menge Chloralhydrat ohne Strychnin und solche, denen dieselbe Menge Strychnin ohne Chloralhydrat gegeben wurden, starben.

Die zeitraubende und nicht sehr ergiebige Darstellung des Chloralhydrats aus dem Chloral kann nach Jul. Thomsen zweckmässig folgendermaassen modificirt werden. Man zersetzt völlig wasserfreien Alkohol mit trocknem Chlor, indem man, nachdem die erste kräftigere Reaction beendet ist, die fernere Einwirkung durch Wärme unterstützt. Am besten bringt man den Alkohol in einen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr. Die Reaction ist beendigt, wenn die Flüssigkeit sich gelb färbt und das Chlor nicht mehr absorbirt wird. Die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit lässt man nun längere Zeit sieden, um den grössten Theil des gebildeten Chlorwasserstoffs auszutreiben und sättigt dieselbe darauf mit kohlensaurem Kalk, bis eine in Wasser gelöste Probe nicht mehr sauer reagirt.

Die neutralisirte Flüssigkeit wird in eine Retorte gebracht, mit etwas Chlorcalcium versetzt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen, indem man das Destillat, das gewaschen bei 110^0 bis 115^0 übergeht, für sich aufhebt. Der mehr flüchtige Theil wird wieder in die Retorte gebracht und nochmals rectificirt. Das Destillat ist Chloralhydrat mit einem kleinen Ueberschuss von Wasser, welches aber durch nochmalige Destillation über Chlorcalcium beseitigt wird.

Der Siedepunkt des Chloralhydrats ist 115^0 bei 755^{mm} Druck; der Erstarrungspunkt desselben ist 40,2^0 C. Lässt man geschmolzenes Chloralhydrat krystallisiren und giesst, bevor die Krystallisation beendigt ist, den noch flüssigen Theil aus dem Gefässe, so erhält man letzteres gefüllt mit zolllangen Nadeln von reinem Chloralhydrat. Die Ausbeute

nach dieser Methode ist 135—140 % vom Gewichte des Alkohols. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. II. Jahrg. Nr. 16. Novbr. 1869.*). *Sch.*

Eine neue Quelle von Propionsäure etc.

Bei der trocknen Destillation des Holzes erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche bekanntlich viel Essigsäure enthält. Um letztere rein zu erhalten, sättigt man gewöhnlich die erhaltene saure Flüssigkeit mit Soda und erhält nach Concentration der Flüssigkeit essigsaures Natron und Mutterlauge. Letztere bis zu einem gewissen Grade concentrirt, giebt keine Krystalle von essigsaurem Natron mehr, wohl aber andere, welche Barré genauer untersucht hat. Statt die durch Schwefelsäure abgeschiedenen Säuren zu fractioniren, stellt Barré die Aether dar, und aus den verschiedenen Fractionen derselben die Barytsalze verschiedner Säuren derselben Reihe und zwar die ersten sechs Glieder. Ameisensäure ist nur in geringer, Essigsäure in grösster Menge vorhanden, während die Quantität der anderen Säuren von ihrer Stelle in der Reihe abhängt. Das Natronsalz der Propionsäure befindet sich in nicht geringer Menge in der Mutterlauge des essigsauren Natrons und giebt so eine neue Quelle für die Propionsäure. (*Journal de pharmacie et de chimie, Octbrheft 1869.*). *Sch.*

Ueber den Perubalsam.

I.

J. Kachler hat bei der Darstellung grösserer Mengen von Benzylalkohol den Perubalsam einer eingehenden Untersuchung unterworfen. In einer geräumigen Flasche wird der Balsam mit dem doppelten Volumen Kalilauge von 1,2 spec. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und die erhaltene emulsionartige Lösung in demselben Gefäss mit Aether solange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Mittelst eines Scheidetrichters wird der ätherische Auszug getrennt, abdestillirt und der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis der Aether vollständig verjagt ist. Das erhaltene gelbliche Oel kann ohne Zersetzung nicht destillirt

werden. Behandelt man dasselbe mit conc. alkoholischer Kalilösung (1 Vol. Oel und 2 Vol. Kalilösung), so erstarrt dasselbe bald zu einer seifenartigen Masse, welche aus zimmtsaurem Kali besteht, nachdem man dieselbe abgepresst und durch Krystallisation aus siedendem Weingeist gereinigt hat.

Wird dagegen nicht destill. Oel, welches auf die oben angegebene Weise aus dem Balsam dargestellt ist, mit etwa dem 4fachen Vol. wässriger Kalilauge v. 1,3 spec. Gew. so lange destillirt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben und letztere, beim Ausgiessen in eine Schale zu einem krystallinischen Brei des Kalisalzes erstarrt, abgepresst, so erhält man bei der Destillation der mit Wasser verdünnten abgepressten Flüssigkeit den Benzylalkohol, welcher theils von der wässrigen Schicht mit der Bürette getrennt, theils durch Ausschütteln mit Aether aus derselben erhalten wird.

Der von Aether befreite, mit Chlorcalcium getrocknete Benzylalkohol siedet bei 204⁰ und hat die Formel C^7H^8O. Das oben erwähnte Kalisalz ist nicht reines zimmtsaures Kali, sondern enthält etwas benzoësaures Kali, welches sich stets aus dem Benzylalkohol bildet.

Die alkalische Lösung des Perubalsams, aus der man mit Aether den zimmtsauren Benzyläther entfernt hat, lässt, nachdem die Aetherreste verjagt sind, auf Zusatz von Salzsäure ein weiches braunes Harz fallen, durchsetzt mit Zimmtsäurekrystallen.

Das mit Wasser ausgekochte Harz ist in der Kälte spröde, fest und glanzlos. Mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine Probe, in Wasser gelöst und abgesättigt, nicht viel Ausscheidung mehr gab, dann die ganze Masse so behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wurde nach dem Abdestilliren des letzteren ein krystallinischer Rückstand erhalten, welcher sich nach seiner Reinigung mit CS^2 als Protokatechusäure erwies. Aus 100 Th. Perubalsam wurden 20 Th. Benzylalkohol, 46 Th. rohe Zimmtsäure und 32 Th. Harz erhalten. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Nr. 15, 25. October 1869.*)

II.

Aus einer gleichzeitig von Marc Delafontaine erschienenen Arbeit über Perubalsam geht hervor, dass das aus

dem Perubalsam durch Kali abscheidbare Oel ausser Zimmtsäure-Benzyläther auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) enthalten soll, welcher letztere sich beim Verseifen mit Kali in zimmtsaures Kali und ein Gemisch von Benzylalkohol und Zimmtalkohol zerlegt. Die beiden Alkohole trennt Delafontaine durch Destillation.

Nach J. Kachler müssen demnach die Balsamsorten des Handels von wechselnder Zusammensetzung sein. Da nun Delafontaine angiebt, dass der von ihm aus dem Perubalsam erhaltene Zimmtalkohol ein farbloses Oel ist und bei 222° siedet, während bis jetzt der Zimmtalkohol als ein krystallinischer Körper mit d. Siedep. 250° erhalten wurde, so werden wohl noch weitere Untersuchungen nothwendig sein, um diese Verschiedenheiten aufzuklären. (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch. Nr. 15, 25. Octbr. 1869.*).

Sch

Neues Vorkommen des Octylalkohols.

Das Oel von Curcas purgans, einer in Afrika wachsenden Pflanze, hat Aehnlichkeit mit dem Ricinusöle. R. D. Silva hat aus jenem Oele ebenfalls Octylalkohol (Caprylalkohol) dargestellt, wie er aus Ricinusöl erhalten werden kann. (*Aus Compt. rend. im Journ. f. pract. Chem. 1869. II. Bd. S. 125.*). *B. E.*

II. Pharmacie und Pharmacognosie.

Anwendung der Spectral-Analyse in der Pharmacie.

Auf der am 17. August v. J. in Exeter abgehaltenen British Pharmaceutical Conference wurde eine Abhandlung von W. W. Stoddart verlesen, über welche ein Referat für die Leser des Archivs wünschenswerth erscheint. Der genannte Autor beginnt seine Abhandlung mit der Beantwortung der Frage: Was ist Spectral-Analyse? und giebt in kurzen Zügen ein Bild der Entwicklungsgeschichte der Brechbarkeit des Lichtes seit Newton's angestellten Versuchen und deren Erfolge. Die Entdeckung (Wollaston's) des durch sechs dunkle Linien durchkreuzten Spectrum, die Erkenntniss, dass nicht nur sechs, sondern hunderte von solchen dunklen Linien das Sonnenspectrum durchsetzten (Frauenhofer), die grossartige Entdeckung von Bunsen und Kirchhoff, dass, wenn in einer farblosen Flamme gewisse Metalle verbrennen, dieselben helle Linien erzeugen, welche vollständig mit gewissen dunkeln in dem Sonnenspectrum coincidiren, alle diese Facta werden in anschaulicher Weise angeführt. Ebenso bespricht W. W. Stoddart die Erscheinungen der sogenannten Absorptionsstreifen und giebt nun an, dass, wenn man gewisse flüssige pharmaceutische Präparate spectralanalytisch untersucht, jedes derselben ihm eigenthümliche Absorptionsstreifen zeige, welche wieder besondere Spectra liefern. Für die richtige Beobachtung der verschiedenen Flüssigkeiten ist die richtige Concentration derselben unbedingt nothwendig und zwar wird die zu untersuchende Flüssigkeit so lange verdünnt, bis das Spectrum klar ist. So müssen z. B. zu 1 Vol. der Tinctur. Hyoscyami biennis 3—4 Vol. Weingeist hinzugesetzt werden, während bei der Tinct. Cannabis indic. 10 Vol. Weingeist nöthig sind.

Einige dieser Spectra von pharm. Präparaten überbieten an Schönheit die der mineralischen Salze. Verunreinigungen und Vermischungen können auf diese Weise, auch wenn sie nur in kleinster Menge vorhanden sind, sicher nachgewiesen werden.

So hat z. B. die Tinctur. Hyoscyami biennis ein andres Spectrum, als die Tinct. Hyoscyami annui. Ob künstlicher

Veilchensyrup mit Flor. Pap. Rhoeas oder mit Lackmus gefärbt ist, kann in kürzester Zeit spectralanalytisch festgestellt werden. Der Autor hat eine ganze Reihe von Tincturen, Solutionen und Fluid-Extracten der British Pharmacop. spectralanalytisch untersucht und für jedes Präparat das Spectrum der ihm eigenthümlichen Absorptionsstreifen angegeben. (*Pharmaceutical Journal and Transactions, Septbrheft. 1869.*). *Sch.*

Neue und einfache Darstellungsmethode der flüssigen Extracte der Pharmacopöe der Vereinigten Staaten.

Samuel Campbell in Philadelphia bespricht zuerst die von Graham, Squibb und Procter angegebenen Methoden und behauptet dann, dass alle Drei trotz der vielen von ihnen angegebenen Vorschriften in Betreff des zu wählenden Menstruum und der Art des Verdrängungsapparates die Hauptsache übersehen hätten. Der Erschöpfung der Droguen durch Verdrängung muss eine mehrtägige „Maceration“ vorhergehen. Campbell glaubt ferner in dem Glycerin ein Menstruum gefunden zu haben, welches am besten geeignet ist, die verschiedenen wirksamen Stoffe der Droguen in dem Maasse diesen zu entziehen, dass schliesslich ein Extract oder eine Tinctur erhalten wird, welche vollständig die Eigenschaften der angewandten Droguen in sich trägt. Während die U. S. Pharmacopöe vier Klassen von Fluid. Extracten kennt, nämlich alkoholische, wässrig-alkoholische, essigsaure und mit Zucker versetzte, theilt S. Campbell die officinellen Extracte nur in zwei Klassen ein, alkoholische und wässrig-alkoholische. Zur Darstellung der alkoholischen setzt Campbell zu der vorgeschriebenen Menge Alkohol $^1/_4$ Glycerin, während als Menstruum der zweiten Klasse von Extracten ein Gemisch von $^1/_2$ Alkohol, $^1/_4$ Wasser und $^1/_4$ Glycerin dient. Ferner hat Campbell bei der Darstellung sämmtlicher Fluid-Extracte der U. S. Pharmacopöe ein und dasselbe Verhältniss zwischen dem zu erhaltenden Extract und der anzuwendenden Drogue innegehalten, sodass eine Fluid-Unze des Fluid-Extracts eine Troy-Unze der Drogue repräsentirt. Die Darstellungsmethode, wie sie S. Campbell befolgt, ist folgende. Die gröblich gepulverte Drogue wird mit dem Menstruum befeuchtet und gleichmässig in einen Glastrichter gebracht, nachdem vorher das untere Ende der

Trichterröhre mit einem Kork verschlossen und in das obere ein mit dem Menstruum befeuchtetes Stück Schwamm gebracht worden ist. Nun bedeckt man die im Trichter befindliche angefeuchtete und gröblich gepulverte Drogue mit einer Papierscheibe und giesst auf dieselbe den Rest des Menstruum. Um eine Verflüchtigung zu verhüten, wird der Trichter bedeckt und 4 Tage lang der Ruhe überlassen.

Nach erfolgter Maceration entfernt man den Kork und deplacirt mit einer Flüssigkeit, welche dem angewandten Menstruum entspricht, ohne jedoch Glycerin der Deplacir-Flüssigkeit hinzuzusetzen. Campbell fand, dass zum Deplaciren des zuerst angewandten Menstruum dasselbe Volumen Flüssigkeit erforderlich war. Der Hauptunterschied zwischen der soeben beschriebenen Methode und der gewöhnlich befolgten liegt also in dem stets gleichen Feinheitsgrade des angewandten Pulvers der Droguen, in der langen Maceration und in der Anwendung von Glycerin. Die nach der Methode von S. Campbell erhaltenen Fluid-Extracte repräsentiren vollständig die angewandten Droguen, ein Ergebniss, welches stets von den Fachmännern gewünscht wurde. (*American Journal of Pharmacy. Vol. 41, Nr. 5. Septbr. 1869.*).

Sch.

Duffield's Process zur Darstellung der Fluid-Extracte der Pharmacop. der Vereinigten Staaten

besteht darin, dass die feingemahlene Drogue in einen starken Cylinder gebracht wird, welcher mit einer Luftpumpe in Verbindung steht und ausgepumpt wird. In das hergestellte Vacuum wird nun die nöthige Menge der Extractions-Flüssigkeit hineingebracht, welche durch den Luftdruck in die von Luft befreiten Poren der zu erschöpfenden Drogue gepresst wird und so eine Maceration bewirkt, wie sie vollständiger auf keinem andern Wege erzielt wird. (*American Journal of Pharmacy, Januar 1869.*). *Sch.*

Ueber Extract. Chinae.

Calieu glaubt, dass die in der Chinarinde befindlichen Substanzen, von denen die einen schon in der Kälte in Wasser löslich sind, die anderen nur in der Kochhitze, in eine

unlösliche Modification übergehen, wenn dieselben zu gleicher Zeit durch Kochen gelöst werden. Beim Eindampfen der durch Auskochen der Chinarinde erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich dann die in der unlöslichen Modification sich befindenden Substanzen aus. Werden dagegen die verschiedenen Substanzen für sich gelöst, die einen in der Kälte, die andern bei Kochhitze, so tritt beim Eindampfen der gemischten Extractions-Flüssigkeiten keine Ausscheidung ein.

Calieu giebt daher folgende Methode für die Darstellung des Extr. Chinae an. 4 Pfund gepulverte Chinarinde werden mit 2 Pfund Wasser befeuchtet, nach $^1/_2$ Stunde in einen Deplacirapparat gebracht und 5 Liter Flüssigkeit erhalten. Der Rückstand wird mit 10 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten und sogleich ausgepresst. Die gemischten Flüssigkeiten werden im Wasserbade eingedampft, ohne dass sich unlösliche Substanzen ausscheiden. Calieu erhielt so 415,0 trocknes Extract von sehr schönem Aussehen. Es herrscht übrigens eine grosse Mannigfaltigkeit in Betreff der von den verschiedenen Pharmacopöen gegebenen Vorschriften für Extr. Chinae, sodass dasselbe bald als Extractum spissum, bald als Extractum molle, ferner auch in Pulverform und auch als Flüssigkeit v. spec. Gew. 1,10 (British Pharmacop.) erhalten wird. (*Journal de pharm. et de chimie, Juliheft 1869.*). *Sch.*

Darstellung und Eigenschaften des Extr. Physostigm. venenos. spirituos.

Nach J. B. Enz finden sich unter den, im Handel vorkommenden Calabarbohnen solche mit kaffeebraunen Kernen, deren medicinische Anwendung jedenfalls unstatthaft ist.

Zur Darstellung des Extractes benutzte er nur die weissen gesunden Kerne, welche mit den Schalen zu einem gröblichen Pulver zerstossen worden waren, übergoss dieselben mit so viel Weingeist v. 0,83 spec. Gew., dass nach völligem Durchtränktsein die Flüssigkeit zwei Finger hoch über der Masse stand. Nach zehntägiger Digestion erhielt er einen Auszug von schön rother Farbe. Er gab das Gemenge in einen Verdrängungsapparat und wusch noch mit kleinen Mengen Weingeist so lange aus, bis dieser völlig farblos abfloss.

Dieser filtrirte Auszug hinterliess beim Verdampfen im Wasserbade am Rande der Porzellanschale zuerst einen rothen und zugleich grünen Ring; doch ist dieses Grün nicht mit dem des Blattgrüns zu verwechseln, es sah vielmehr dem Grün des krystallisirten essigsauren Kupferoxyds sehr ähnlich. Beim Eindunsten verschwand allmählig das regenbogenartige Farbenspiel und machte, bis zum 3. Dichtigkeitsgrade verdampft, einer dunkelgrünen fettglänzenden Farbe Platz.

Das Extract besass, in dünne Lagen ausgebreitet, eine schöne kupfergrüne Farbe und war wieder vollständig in Weingeist mit grüner Farbe löslich. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure blieb es grün, nach Zusatz einiger Krystallsplitter von Kali bichromic. verwandelt sich die grüne Farbe in eine blutrothe, die nach und nach wieder verschwindet. Wegen der fettigen und harzigen Materien löste es sich in Wasser zu einer schmutzig-grünen trüben Flüssigkeit. Die filtrirte Lösung gab mit jodirtem Jodkalium, HgCl, Kaliumquecksilber-Jodid, Goldchlorid, Gerbsäure und Alkalien Fällungen.

Lässt man auf den durch Weingeist erschöpften Rückstand einige Tage kaltes destillirtes Wasser einwirken, presst und filtrirt dann, so erhält man ein sauer reagirendes Filtrat von klarer gelber Farbe, welches sich beim Kochen trübt und demnach Eiweiss in löslichem Zustande enthält, wiederum filtrirt giebt die klare Flüssigkeit nicht nur die angeführten Alkaloïd-Reactionen, sondern nach längerer Zeit sogar Fällungen. — O. Hesse hat durch seine Untersuchung (Wittst. Vierteljahresschr. XVII. 222) nachgewiesen, wie leicht zersetzbar das Physostigmin durch verschiedene Agentien ist. Dies giebt einen Fingerzeig, die aus der Calabarbohne erhaltenen Präparate vorsichtig nach der Appert'schen Methode vor Luft und Licht zu schützen. Aber nicht bloss in diesem Falle, sondern auf sämmtliche giftige Extracte, mit Ausnahme der trocknen, sollte diese Methode unbedingt Anwendung finden. Es lässt sich dies leicht bewerkstelligen, indem man die Extracte in Opodeldokgläser bringt, verkorkt, etwa 10 Minuten lang in kochendes Wasser stellt und dann umgekehrt in schmelzendes Wachs taucht. — Die Extractausbeute nach obiger Methode betrug 2 %. (*Wittstein's Vierteljahresschrift. Bd. XIX. Heft 1. pag. 14. 1870.*).

C. Schulze.

Aufbewahrung von Kräuterpulvern

unter Zusatz von 20 Procent Weingeist empfiehlt Halloway als sehr vortheilhaft. Auch Canthariden sollen sich so gut halten. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. March 1869. Sec. Ser. Vol. X. Nr. IX. p. 514.*). *Wp.*

Darstellung von Fett für den pharmaceutischen Gebrauch.

In den verschiedenen Pharmacopöen findet man abweichende Vorschriften für die Darstellung des Fettes zum pharmaceutischen Gebrauch oder auch nur die Bemerkung, dass man beim Einkauf gesalzenes Fett verwerfen müsse. Edward Smith in Torquay giebt folgende Vorschrift:

Man schneidet das Fett in Wallnuss grosse Stücke, lässt dasselbe eine halbe Stunde mit Wasser bedeckt stehen, arbeitet es 5 bis 6 mal mit Wasser durch, lässt das Wasser möglichst abtropfen, bringt das Fett auf ein Wasserbad, und sobald dasselbe geschmolzen ist, presst man das Fett durch Leinen. Da das so erhaltene Fett nicht ganz frei von Wasser ist, so schmilzt man dasselbe noch einmal, nachdem nach dem Erkalten das ausgeschiedene Wasser abgegossen ist und filtrirt es durch Papier in einem warmen Raume.

Smith legt besonderes Gewicht auf drei Punkte seiner Vorschrift:

1) auf das wiederholte Waschen,

2) auf das wiederholte Schmelzen,

3) auf das Filtriren und führt weiter aus, dass das Fett, wenn es vor dem Schmelzen nicht gewaschen wird, sich lange nicht so gut hält, dass ferner, wenn das Fett nicht wiederholt geschmolzen wird, es stets Wasser enthält und hierdurch das Ranzigwerden beschleunigt. Beim Schmelzen muss die Temperatur möglichst niedrig gehalten werden, d. h. also wenige Grade über dem Schmelzpunkt des Fettes. Was das Filtriren endlich anbetrifft, so sagt Smith: dass es unbedingt nothwendig wäre, sobald nicht der Verbrauch des Fettes ein schneller ist, das Fett zu filtriren, da beim Coliren durch Leinen, Flanell oder Filz stets zahlreiche Mengen von Zellgewebe und Membranen mit hindurchgehen und dann oft die alleinige Ursache für das Ranzigwerden des Fettes abgeben. Das Zellgewebe wirkt als Ferment und lässt die ganze

Masse des Fettes schnell ranzig werden. Ist Wasser obendrein zugegen, so wird der Process des Ranzigwerdens noch beschleunigt. Fett, dargestellt nach der Vorschrift von Smith, hält sich selbst in offnen Gefässen sehr lange Zeit hindurch gut. Auch aus schon theilweise ranzig gewordenem Fett kann nach der Smith'schen Methode ein schönes Fett für den pharmaceutischen Gebrauch dargestellt werden. (*Pharmaceutical Journal and Transactions, Septbrheft 1869.*).

Sch.

Bushby's Pillen-Maschine.

Es sind in Amerika schon mehre Pillenmaschinen erfunden worden, ohne wegen ihrer Unvollkommenheit allgemeinen Anklang bei unseren dortigen Collegen zu finden. Bushby's Maschine indess vereinigt in sich die verschiedenen Vorrichtungen des Ausrollens, Schneidens und Rundmachens, verrichtet sämmtliche Arbeiten in derselben Zeit und durch ein und dieselbe bewegende Kraft. Die Pillenmasse geht zuerst durch zwei glatte Walzen, welche mit adjustirenden Schrauben versehen sind und wird hierdurch in eine Platte oder Tafel von einer Stärke verwandelt, welche für die Grösse der Pillen passend ist. Die Dicke der Tafel bestimmt also die Grösse der Pillen. Die ausgewalzte Tafel geht darauf auf den Tisch der Pillenmaschine, wo sie von einem sich selbst regulirenden Apparat gefasst und in gehöriger Menge unter die Schneide eines Messers gebracht wird, welches Streifen aus derselben schneidet und diese zwischen halbkreisförmige Rinnen bringt, welche sich schnell umdrehend die Streifen in Pillen formt. Die ausgewalzte Platte rückt beständig vorwärts und sobald ein Streifen abgeschnitten und in Pillen geformt ist, folgt sofort ein anderer, sodass es förmlich Pillen regnet, wenn für die fortdauernde Ergänzung der auszuwalzenden Platte gesorgt wird. Bushby's Pillenmaschine macht in einer Minute 1000 Stück, erfordert selten eine Reparatur, liefert gute Waare und hat einen einfachen Mechanismus. (*American Journal of Pharmacy, Januar 1869.*).

Sch.

Ueber den Japanischen Thee.

Derselbe wird nicht wie in China plantagenweise, sondern an Feldrändern und Seeufern cultivirt. Der Japanesische Name ist Tsin. Die erste Ernte findet Ende Februar statt, wobei die jungen Blätter einzeln gesammelt werden, die zweite Ernte beginnt Ende März oder Anfang April, die dritte und reichste einige Wochen später.

Die jungen Blätter der ersten Ernte heissen Theeblüthe; sie sind nur für den kaiserlichen Hof und die Daimios bestimmt. Das Product der ersten Lese heisst Itziban, das der zweiten Niban, das der dritten Sanban. Der Thee der Japanesischen Landbewohner heisst Bantsjaa. Die gewöhnliche Art der Theebereitung besteht im Trocknen der Blätter auf heissen Eisenplatten, wobei jene von Zeit zu Zeit mit den Fingern gerollt werden. Beim Theemachen muss nach der Vorschrift der Japanesen das Wasser vorher längere Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt werden. (*Pharm. Journ. and Transact. Ser. II. Vol. IX. Nr. VII. p. 443.*). *H.*

Ueber die Cinchonen Neu-Granadas.

Einer Besprechung des Werkes über die Cinchonen Neu-Granadas von dem berühmten Reisenden Mr. Markham, welchem England die Verpflanzung der Cinchonen nach Indien verdankt, sind die folgenden Mittheilungen entnommen. Nach Howard's Vorschlag ist in dem botanischen Congress von 1866 die Schreibweise „Cinchona“ beibehalten worden, nicht die auf Markham's Veranlassung in Indien eingeführte Bezeichnung „Chinchona,“ welche vielleicht correcter ist.

In Anbetracht des Umstandes, dass die chemische Nomenclatur der Chinarinden-Producte dadurch eine schwer durchzuführende Umwälzung erfahren würde, mag es praktischer sein, von dem Markham'schen Vorschlag abzusehen und die alte Linné'ische Schreibweise beizubehalten.

Von den Neu-Granada-Cinchonen ist bis jetzt nur eine nach Indien verpflanzt worden; die übrigen will man aus Samen zu ziehen versuchen. Verfasser polemisirt gegen die alte Eintheilung von Mutis in rothe, gelbe, orangefarbene und weisse Rinden, weil sie zu zwiefacher Verwirrung Anlass gegeben habe, weil sie überhaupt unrich-

tig sei, besonders aber irrthümlich auf die Rinden anderer China-Regionen übertragen sei. So z. B. sei die rothe Rinde von Mutis nicht die wahre rothe Chinarinde von Pavon und der Pharmacopöe, die gelbe Rinde von Mutis nicht die Cortex cinchonae flavae, welche in der Medicin berühmt, vielmehr sei sie verhältnissmässig werthlos; Mutis habe überhaupt nur die gelbe und die orangefarbene Rinde selbst gesehen; die weisse Rinde sei überhaupt keine Chinarinde und ganz werthlos. Verf. beklagt es, dass Humboldt sowohl wie Linné und später Ruiz u. Pavon durch Mutis zu irrthümlichen Ansichten verleitet wurden und dass die letztgenannten Reisenden im Kampf mit den Anhängern von Mutis viele Zeit und Kraft vergeudet hätten, um zu beweisen, dass ihre Rinden mit denen von Mutis übereinstimmten.

Markham war nun so glücklich, in Madrid das Manuscript des Mutis selbst aufzufinden. Dieses moderte neben wahren Schätzen von Cinchonen und zahllosen anderen Pflanzen, in getrockneten Exemplaren und Abbildungen in einem Winkel. Ferner giebt Verf. eine Beschreibung der Forschungen von Karsten, insbesondere der von ihm aufgefundenen 8 Arten der Gattung Cinchona, 2 Arten der Gattung Heterasca und 5 der Gattung Ladenbergia. Das Werk enthält 5 schöne Tafeln von Brooks mit den Abbildungen von Cinchona lancifolia Mutis, C. Trianae Karst., C. cordifolia Mut., C. Tucujensis Karst. (von welcher die sogenannte Maracaibo-Rinde stammt, welche gegenwärtig aus der deutschen Colonie Tovar, bei Caraccas ausgeführt wird), und C. corymbosa Karst. (*Pharmac. Journ. and Transact. Ser. II. Vol. IX, Nr. X. p. 353 — 496.*). *H.*

Ueber Silphium.

F. H. Lescher bespricht ein Werk, welches Dénian in Paris über diesen Gegenstand veröffentlicht hat.

Er ist der Ansicht, dass unsere Assa foetida mit dem Silphion der Griechen identisch sei. Nach ihm wird sie noch jetzt von den nämlichen Pflanzen gesammelt wie im Alterthum, nicht von Ferula assa foetida Hope, ebensowenig von Thapsia Silphium Viviani, vielmehr von verschiedenen anderen Pflanzen, besonders: Narthex assa foetida Falconer und Assa foetida Disgunensis Kämpfer. Höchst wunderlich ist des Verfassers Conjectur über die Entstehung des Wortes Assa aus Silphium.

Um dergleichen zu glauben, ist doch eine allzu grosse Quantität Leichtgläubigkeit nöthig. (*Pharm. Journ. and Transactions. Ser. II. Vol. IX. Nr. XI u. XII.*). *H.*

Rob. Brown, über die Vegetabilien, welche von den Indianern des nordwestlichen America als Nahrung, Arznei etc. benutzt werden.

Alle kräftigen Indianerstämme leben von Fleisch oder Fischen, nur einige elende („miserable“) Stämme geniessen vorzugsweise Vegetabilien: eine gute Lehre für die Vegetarianer.

Zuerst bespricht Verf. die Vegetabilien als Nahrung. Fast alle Stämme von der Küste bis zu den Rocky mountains benutzen die den Reisenden unter dem Namen „Gamass“ bekannte blaue Lilie (Gamassia esculenta Ldl.) als Speise. Diese Pflanze ist eine Zierde der Prairie im Frühjahr. Gleich nach der Blüthezeit ist die Wurzel geniessbar. Die Wurzeln der Sagittaria sagittaefolia L. werden unter dem Namen Wappa too ebenso gegessen; jedoch ist dieser Name und Gebrauch seit Einführung der Kartoffel auf diese übertragen.

Nicht minder häufig verspeisen die Indianer die Wurzeln von Lilium Canadense L. Die Wurzeln von Eulophus ambiguus Nutt. werden gepulvert und zu Brod verbacken. Ebenso isst man die gekochte Wurzel von Pteris aquilina L., die Wurzel von Peucedanum foeniculaceum Nutt., diejenige von Aquilegia Canadensis L., von Erythronium grandiflorum Pursh., Fritillaria lanceolata Pursh., Allium Canadense L. und A. reticulatum Nutt., Lupinus littoralis Dgl., Abronia arenaria Mennz., Scirpus lacustris L. etc. etc. Aehnlich wie Salep und Arrowroot werden die Wurzeln der schönen Lewisia rediviva Pursh. verspeist. Im Frühjahr sammeln die Cree- und Stein-Indianer die Wurzeln der Phaca aboriginum Rich. als Nahrungsmittel.

Von einigen der Küstenstämme werden die Wurzeln und jungen Stengel des Heracleum lanatum Mich. gegessen. Man benutzt die Samen vieler Gewächse statt der Cerealien, so z. B. diejenigen der Pinus-Arten: Pinus flexilis Torr., P. Sabineana Dougl., P. Lambertiana Dougl. u. a. (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. X. Nr. 2., S. 89—94 und Nr. 3. S. 168—173.*). *H.*

C. Literatur und Kritik.

Prof. Dr. Henkel, die Naturproducte und Industrieerzeugnisse im Welthandel. Eine populäre Handelsgeographie. II. Band. Specielle Handelsgeographie mit Berücksichtigung der wichtigsten Industrieen der einzelnen Länder. Ferd. Enke. Erlangen 1869. 8. 868 S.

Da wir den ersten Band dieses Werkes bereits einer Besprechung unterzogen haben, so können wir uns bei diesem zweiten Bande um so kürzer fassen, denn was wir dort aussprachen, dass lässt sich im Allgemeinen auch hier anwenden.

Sollen wir einen Wunsch über diesen Band äussern, so wäre es der, dass der Herr Verfasser bei einer neuen Auflage die Erörterung allgemeiner geographischer Verhältnisse ganz wegliesse, denn diese findet man in jedem Lehrbuch der Geographie besser und übersichtlicher behandelt, — dass dagegen der eigentlich handelsgeographische Theil des Buches ausführlicher und gründlicher behandelt würde. Wenn an die Stelle trockner Aufzählungen der Producte gewisser Länder eine Schilderung der Waaren selbst, der mit ihnen vorgenommenen Behandlung, Verpackung u. s. w., ferner ihrer Güte im Verhältniss zu ähnlichen oder gleichen Producten anderer Länder träte, — dann würde dadurch die ganze Darstellung an Leben bedeutend gewinnen und alle diese sowie viele andere Dinge sind doch zu gründlicher handelsgeschichtlicher Kenntniss ganz unerlässlich. Wir vermissen sie in dem Buche nur sehr ungern. Auch die Geschichte des Handels hätte in manchen Fällen berührt werden müssen, so z. B. ist die Handelsgeographie der Colonieen ohne Kenntniss ihrer Geschichte kaum verständlich und nutzenbringend. Ein wesentlicher Mangel des Buches ist auch der eines vollständigen Registers. Es ist nur ein Index von Ortsnamen vorhanden, jedenfalls aber hätte noch ein solcher der Handelswaaren hinzukommen müssen.

Ungenauigkeiten zeigt auch dieser Band. So z. B. soll (p. 62) die Insel Helgoland etwas Gerste und Hafer produciren; der Getreidebau fehlt aber der Insel gänzlich; dagegen hätte Verf. des verhältnissmässig bedeutenden Kartoffelanbau's nothwendig erwähnen müssen, weil Kartoffeln sogar in ziemlicher Menge von Helgoland nach Hamburg ausgeführt werden. Des ausserordentlich ausgedehnten Handels der Insel mit gesmutteten Fischen ist gar nicht erwähnt. Ebenso fehlt jede Notiz über die Kelpproduction*) der schottischen Küsten sowie über die neuerdings für die Chirurgie so wichtig gewordene Ausfuhr der Laminarien.

Dass in Frankreich, wie es auf p. 73 heisst, der Maulbeerbaum nur in den südlichen Departements gedeihe, ist ein Irrthum; er gedeiht nicht nur vortrefflich in den nördlichen Departements von Frankreich, sondern selbst in den norddeutschen Provinzen, wie z. B. in Pommern. Der Seidenbau Norddeutschlands ist überhaupt zu flüchtig berührt. Es geht aus der Darstellung durchaus nicht hervor, wie viel von der verarbeiteten Seide im Lande selbst erzeugt wird. Die Zahl der Webstühle ist wohl angegeben, aber die weit wichtigere Zahl der Haspelmaschinen fehlt. In der Anordnung und Bezeichnung der norddeutschen Bundesstaaten zeigt sich eine sehr überflüssige politische Unzufriedenheit. Statt der

*) Nur für Frankreich hat dieser Industriezweig Erwähnung gefunden.

einfachen Bezeichnung: Provinz Hannover, Provinz Hessen u. s. w. heisst die Ueberschrift: (p. 178) „Preussische Annexionen vom Jahre 1866.“ Des ausgebreiteten Samenhandels der Stadt Erfurt (p. 166) ist ebenso wenig gedacht als des Pflanzenhandels anderer norddeutscher Städte, wie z. B. Hamburgs. Bei Hamburg kommt in der Angabe der Münzverhältnisse der grobe Irrthum vor, dass für Mark Courant keine geprägte Münze existire; ferner sollen 12 Schillinge nebst 8,2 Pfennigen eine Mark Courant darstellen. Bekanntlich existiren in Hamburg gemünzte Markstücke, 16 Schilling an Werth, ferner 8 Schillingstücke, 4 Schillingstücke, 2, 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Schillingstücke. Pfennige giebt es dagegen nur in der Rechnung, Kupfergeld existirt überhaupt nicht. Des alten Hamburger Thalers, nach welchem grade im täglichen Verkehr noch häufig gerechnet wird, erwähnt Verf. gar nicht.

Wenn der Herr Verf. diese Dinge nicht selbst kennt, so hätte er sich darüber durch den ersten besten Commis voyageur genaue Auskunft verschaffen können. Wir kommen indessen auch hier auf den alten Ausspruch zurück: Tadeln ist weit leichter als Bessermachen. Trotz einer an manchen Stellen unläugbar hervortretenden Flüchtigkeit muss man doch bekennen, dass das Buch mit grossem Fleiss zusammengetragen ist und dass man vieles daraus lernen kann. *H.*

J. Wiesner, die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Ferd. Enke. Erlangen 1869. 8. 205 pp.

Diese Arbeit füllt eine bedeutende Lücke auf dem Gebiet der Rohwaarenkunde aus. Mit vollem Recht erwartet der Verfasser für die Kenntniss der im Titel bezeichneten Stoffe die grössten Fortschritte von der Botanik, denn es spielen diese Stoffe ja zum grössten Theil eine höchst wichtige Rolle im Zellenleben gewisser Pflanzen; es ist daher ohne eine gründliche Erforschung derjenigen Vorgänge, durch welche sie erzeugt werden, ein richtiges Verständniss ihres Chemismus kaum zu ermöglichen. Dass aber auch die genaueste chemische Forschung nicht ausgeschlossen werden darf, versteht sich von selbst. Verf. hat auch diesem Theile seiner Aufgabe durch Hinzuziehung des Herrn Professor Hlasiwetz sehr gut Rechnung getragen, welcher rühmlich bekannte Chemiker einen ganzen Abschnitt: „Zur Chemie der Harze“ (pp. 70—84) für das Buch ausgearbeitet hat.

Ueber die Entstehung der hier behandelten pflanzlichen Substanzen hat man bekanntlich, eine werthvolle Arbeit von Wigand ausgenommen, bis vor Kurzem noch wenig Brauchbares gearbeitet. Im Ganzen ist die Ausarbeitung des Buches correct und zuverlässig, so dass man auch für die als neu mitgetheilten Beobachtungen Vertrauen gewinnt. Nur in einigen wenigen Punkten tritt uns ein Mangel an Literaturkenntniss entgegen. So gesteht (p. 10) Verf. aufrichtig genug, dass er die von Martius benannte Acacia Angico in der Literatur nicht habe auffinden können. Als brasilianische Pflanze konnte ihre Auffindung in Reisewerken und grossen systematischen Sammelwerken kaum Schwierigkeit haben. In Schleidens Pharmacognosie wird überdies die Rinde dieses Baumes unter den adstringirenden Rinden aufgeführt.

Sehr wichtig ist die vom Verf. mitgetheilte Entwickelungsgeschichte des Gummi von Moringa pterygosperma und Cochlospermum gossypium.

Sie entstehen nach den Untersuchungen des Verf. aus den Zellwänden bestimmter Gewebetheile der genannten Pflanzen, also ganz ähnlich wie Traganth.

Die Arbeiten des bekannten Afrikareisenden Dr. Schweinfurth sind sorgfältig benutzt. Von grosser Wichtigkeit ist die übrigens auch von Anderen gemachte Beobachtung (p. 69), dass in manchen Harzen mikroskopisch kleine Pilze vorkommen; nur hätte man von einem Botaniker wie Wiesner wohl erwarten dürfen, dass er diesen Gebilden, die er in die „Vibrionengruppe“ stellt, ihren den neueren Arbeiten entsprechenden Platz als untergeordnete Hefeformen höherer Pilze anweist. Statt dessen wärmt Verf. das alte Nägelische Hirngespinnst der „Schizomyzeten“ als einer besonderen Gruppe wieder auf. Diese Faselei ist längst widerlegt und zwar kann der Beweis für die Keimfähigkeit und Fortentwickelungsfähigkeit der „Schizomyzeten“ in einer solchen Weise gegeben werden, dass Jedermann diese Vorgänge unter dem Mikroskop vor seinen Augen stattfinden sieht.* Wer aber, wie Nägeli, geneigt ist, Phantasieen an die Stelle der Beobachtung treten zu lassen, der ist nicht zu überzeugen. Wunderlich ist es, dass der Herr Verf. die Entstehung der Harze aus zerfallenden Zellen als einen allgemeinen Vorgang in der Pflanzenwelt ansieht. Bei den Coniferen z. B. können ihm doch unmöglich die Harzgänge in Blättern, Rinde und Holz entgangen sein; auch hätte er wissen oder aus der Literatur ersehen müssen, dass dieselben schon im Cambium angelegt werden und keineswegs, wie er anzunehmen scheint, erst aus zerstörten Zellgruppen sich hervorbilden. Aehnliches würde er bei vielen anderen Familien gefunden haben, wie denn auch die Chemiker mit Recht darauf hinweisen, dass die Harze keineswegs immer ein Umwandlungsproduct der Cellulose sein können.

Trotz weniger und ganz vereinzelter Aussetzungen, die wir an dem Werkchen zu machen haben, ist es ein vortreffliches Buch und ganz besonders auch für den Pharmaceuten unentbehrlich, welchen schon die reiche droguengeschichtliche und handelsgeschichtliche Literaturausbeute anziehen wird. Das Buch ist vom Verleger gut ausgestattet, namentlich mit 22 sauber ausgeführten Holzschnitten geschmückt. *H.*

Die Pharmacopöe der Vereinigten Staaten, vierte zehnjährige Revision. (The Pharmacopoea of the United states, fourth decennial revision.)

Die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika erfreuen sich einer Pharmacopöe seit vierzig Jahren, da dies die vierte revidirte Ausgabe ist, und alle zehn Jahre eine Revision vorgenommen wird, wie es bei Abfassung der ersten Ausgabe im Voraus bestimmt worden war.

Die Zusammenkunft für diese vierte Ausgabe wurde am 2. Mai 1860 in Washington unter dem Vorsitz des Dr. G. Wood abgehalten und durch sie wurde wiederum ein Committé von 9 Mitgliedern erwählt, um in Philadelphia sobald als möglich zusammen zu kommen und die neue Ausgabe zu besorgen, nachdem sie vorher bestimmt hatte, dass zu demselben Zwecke am ersten Mittwoch des Mai 1870 abermals eine General-Zusammenkunft in Washington abgehalten werden solle.

Das erwählte Committé, welches in Philadelphia unter dem Vorsitze von Dr. Wood zusammenkam, wurde 1863 mit seinen Arbeiten fertig,

---

*) Vgl. Zeitschrift für Parasitenkunde, herausg. von E. Hallier und F. A. Zürn. Bd. II, Heft I p. 1 ff. Jena 1870.

erliess die Vorrede im Juli 1863 und um diese Zeit wurde die Pharmacopöe von Lippincoth und Cp. in Philadelphia herausgegeben, wonach im Jahre 1872 oder 1873 eine neue Vereinigte - Staaten - Pharmacopöe zu erwarten ist.

Die Pharmacopöe beginnt mit vorläufigen Bemerkungen:

Das Gewicht ist noch das alte Troy - Gewicht, das Pfund à 12 Unzen, à 8 Drachmen etc.

Das Maass, die Wein - Gallone à 8 Pint, à 16 Fluid - Unzen, à 8 Fluid - Drachmen, à 60 Minims.

Zu Temperaturbestimmungen ist das Fahrenheit'sche Thermometer vorgeschrieben.

Der Saturations - Punkt soll durch Lackmus und Curcuma bestimmt werden.

Die Feinheit der Pulver wird durch die Anzahl der Maschen auf einer Linie von einem Zoll Länge der Siebe bestimmt, 80 Maschen auf einen Zoll gelten für sehr feines, 20 Maschen für grobes Pulver.

Die Pharmacopöe zerfällt in 2 Theile, Materia medica und Praeparate.

Erstere wieder in eine erste und zweite Liste; die zweite enthält nur botanische, meist dort einheimische, auch indianische Medicinen genannte Droguen.

Die Pharmacopöe der Vereinigten Staaten enthält mehr Artikel, als die Preussische.

Aus der ersten Liste führe ich unter andern an:

Acidum chromicum, lacticum, Alcohol amylicum, Ammoniae Sulfas, Balsamum Tolutanum, Barytae Carbonas, Bromium, Cadmium, Canella alba, Canna, Cassia Fistula, Cassia Marylandica, Cataria, Chenopodium, Chimaphila, Chiretta, Cimicifuga, Coptis, Cornus Florida, Elaterium, Erigeron, Erigeron Canadense, Eupatorium, Fermentum, Gaultheria, Geranium Gillenia, Gossypium, Gutta Percha, Hedeoma, Ignatia, Leptandra, Lithii Carbonas, Matico, Mentha viridis, Monarda, Nectandra, Ol. Camphorae (destillat.), Pareira, Pepo, Pix Canadensis, Plumbi Nitras, Podophyllum, Prunus Virginiana, Rubus (Radix), Sanguinaria, Sassafras Medulla, Sassafras Radicis cortex, Jodii Chloridum, Spigelia, Statice, Stillingia, Tapiocca, Terebinthina Canadensis, Ulmus fulva.

Die 2. Liste enthält ebenfalls viele in Europa wenig gekannte Namen, als

Aletris, Apocynum androsaemifolium, Apocynum cannabinum, Aralia nudicaulis und dgl. mehr, doch finden sich auch Achillea, Calamus, Inula, Iris und mehr bekanntere Namen darunter.

Ebenso enthält die Abtheilung der Präparate eine bedeutende Anzahl derselben mehr, als die preussische Pharmacopöe, und zwar finden sich darunter z. B.:

Acetum Lobeliae, Opii, Sanguinariae, Acidum gallicum, hydrojodicum dilutum, sulfuricum aromaticum, sulfurosum, valerianicum, Aconitin, Ammoniae Valerianas, Aqua Acidi carbonici, Argenti Cyanidum, Argenti Oxydum, Arsenici Jodidum, Barii Chloridum, Bismuthi Subcarbonas, Cadmii Sulfas, Calcis Carbonas praecipitata, Ceratum Adipis, Extracti Cantharidis, Confectio aromatica, Opii, Rosae, 12 Decocta, Emplastrum Antimonii, Ferri, Extractum Colchic. aceticum, Podophylli, 25 Extracta fluida, Ferri et Ammoniae Citras, Ferri et Quininae Citras, Ferri Ferrocyanidum, Ferri Pyrophosphas, Hydrargyri Cyanidum, Hydrargyrum

cum Creta, 31 Infusa, Linimentum Calcis, Cantharidis, Chloroformii, Terebinthinae, Liquor Arsenici et Hydrargyri Jodidi, Barii Chloridi, Calcis Chloridi, Ferri Nitratis, Ferri Subsulfatis, Guttae Perchae, Hydrargyri Nitratis, Jodinii compos., Magnesiae Citratis, 4 Mucilagines, Ol. Chenopodii, Gaultheriae, Hedeomae, Monardae, Pimentae, Tabaci, Oleoresina Capsici, Cubebae, Lupulinae, Piperis, Zingiberis, 19 Pilulae, Potassa cum Calce, Potassii Bromidum, Potassii Cyanidum, 7 Pulveres, Resina Podophylli, Jodae Valerianas, 16 Spiritus, Strychnini Sulfas, Syrupus Acaciae, Krameriae, Lactucarii, Rhei aromaticus, Rubi (radicis), 9 Trochisci, Vinum Aloës, Ergotae, Opii, Rhei, Tabaci.

Dagegen enthält auch die preussische Pharmacopöe viele eigenthümliche und wirksame Mittel, sowohl Droguen als Präparate, welche in der amerikan. Pharmacopöe fehlen, so namentlich:

Acetum pyrolignosum, Acidum benzoicum crystallisatum, nitricum fumans, succinicum, Aether aceticus, Ammonium carbonicum pyroleosum, Ammonium hydrochloratum ferratum, Ammonium solutum anisatum, Ammonium succinicum solutum, Argentum nitricum cum Kali nitrico, Auro-Natrium chloratum, Boletus Laricis, Chinioideum, Cortex Frangulae, Cuprum aluminatum, Elaeosacchara, Elixir Aurantiorum compositum, Emplastrum Cerussae, Plumbi compositum, Euphorbium, Extractum Aloës, Cascarillae, Chelidonii, Colombo, Ferri pomatum, Filicis aethereum, Gratiolae, Hellebori, Rhei compositum. Semin. Strychnii aquos. & spirituos., Fel Tauri, Ferrum aceticum solutum, Ferrum sesquichloratum solutum, Folia Sennae Spiritu Vini extracta, Hirudines, Infusum Sennae compositum, Natrum nitricum, Ol. Cacao, Chamomillae, Flor. Aurantii, Macidis, Sinapis, Terebinthinae rectificatum, Pulpa Tamarindorum depurata, Pulvis Glycyrrhizae compositus, Resina Elemi, Radix Galangae, Zedoariae, Rotulae Menthae piperitae, Sapo jalapinus, Species ad Decoctum Lignorum, Species ad Infusum pectorale, Spiritus Cochleariae, Ferri chlorati aethereus, Sinapis, Spongia cerata, Strychninum nitricum, Syrupus Rubi Idaei, Tinctura aromatica, Ferri acetici aetherea, Ferri pomati, Formicarum, Rhei aquosa, Tubera Salep.

Durch die angeordnete Revision haben sich die Nord-Amerikaner den Weg zur Vervollkommnung offen gelassen.

Rehden, den 7. Januar 1870. *L. H.*

Leitfaden der chem. Analyse, für Anfänger bearbeitet von Dr. K. Birnbaum, a. o. Professor der Chemie am Polytechnicum in Kalsruhe. 1869. Leipzig, Quandt und Händel.

Die ausserordentliche Thätigkeit, welche seit einiger Zeit auf dem Gebiete der organischen Chemie herrscht, hat durch ihre zahlreichen und glänzenden Erfolge dieser Disciplin im Augenblick ein gewisses Uebergewicht über die weniger dankbaren Zweige der Chemie verschafft. Die vergleichsweise grosse Wahrscheinlichkeit mit einiger Ausdauer selbst bei mässigem Talent rasch productiv werden zu können, richtet den Blick der Studirenden sehr bald auf die organische Chemie und es findet sich oft allzuleicht ein älterer Mentor, welcher die jungen Streber als brauchbare Hülfsarbeiter unter seine Obhut nimmt. So treten alljährlich eine Anzahl junger rühmlich genannter Autoren in das practische Leben, um bei der ersten Analyse zu erfahren, dass die pädagogische Weisheit und die

wissenschaftliche Strebsamkeit nicht in allen Laboratorien gleichmässig entwickelt wird. Es verdient daher alle Anerkennung, wenn ein Laboratorium dieser modernen Versuchung widersteht und seiner wichtigsten Aufgabe gewissenhafte und gewandte Analytiker zu bilden eingedenk bleibt. — Nach dem vorliegenden Werkchen scheint das Laboratorium der polytechnischen Schule zu Karlsruhe diese Anerkennung in besonderem Grade zu verdienen, nicht bloss indem der Leitfaden auf die verdienstvollen Bemühungen des dort thätigen Verfassers selbst, sondern durch besondere Hinweisungen auch auf das eingehende Interesse schliessen lässt, welches sowohl der gegenwärtige wie der frühere Dirigent des Laboratoriums gleichfalls der Ausbildung der analytischen Lehrmethode gewidmet haben. Die nächste Veranlassung für den Verf. zur Herausgabe des Schriftchens war der Wunsch, den in den Vorträgen schon seit einer Reihe von Jahren benutzten modernen Theorien und Bezeichnungsweisen auch bei den analyt. Uebungen Geltung zu verschaffen. Das vortreffliche Werkchen Beilsteins, welchem im Uebrigen die verdiente Anerkennung gezollt wird, erschien dem Verf. für seinen Zweck nicht ausführlich genug.

In seiner Einrichtung unterscheidet sich Birnbaums Leitfaden wesentlich von ähnlichen Schriften, indem nemlich die Reactionen auf die Metalloïde und Säuren vorangestellt und verhältnissmässig ausführlicher berücksichtigt wurden. Diese zweckmässige Neuerung, welche durch die überwiegende Bedeutung der Säuren bei Reactionen wohl motivirt ist, hat sich zu Karlsruhe bereits auch in der Praxis bewährt. — Noch eine andere sehr beachtenswerthe von Prof. L Meyer eingeführte Neuerung wird durch das Buch vertreten. Dieselbe zeigte, wie erwähnt wird, gleichfalls einen sehr guten Erfolg, namentlich für die Sauberkeit und Schärfe im Arbeiten der Studirenden. Es wird nämlich die quantitative Analyse in den Gang der qualitativen eingeflochten, indem der Practicant, sobald ihm das qualitative Verhalten eines Körpers bekannt ist, denselben auch quantitativ zu bestimmen hat. Auf die quantitative Methode erstreckt sich das Buch zwar nicht, doch ist durch Anmerkungen darauf hingewiesen, in welcher Weise die quantitative Analyse hier einzureihen sei. Bei dieser Methode muss in der That viel Zeit gespart werden. — Im Einzelnen betrachtet ist die Eintheilung so getroffen, dass den einzelnen, nach ihrer Werthigkeit gruppirten Metalloïden jedesmal die davon abstammenden Säuren sich anreihen. Bei den Metallen ist dagegen die für die Zwecke der analyt. Chemie übliche Eintheilung beibehalten.

Was den chemisch-analytischen Inhalt angeht, so macht das für Anfänger bestimmte Buch auf neue Dinge keinen Anspruch. Es beschränkt sich im Gegentheil auf die wichtigsten Reactionen und berücksichtigt von organ. Stoffen nur die häufigsten Pflanzensäuren. Das Hauptverdienst des Buches besteht eben ausser in seinem den modernen Anschauungen angepassten Gewande namentlich in den Veränderungen der Unterrichtsmethode. Dieselben sind bereits durch die Probe der Praxis hindurchgegangen und haben sich wohl bewährt; sie werden dem Schriftchen gewiss bald zahlreiche Freunde verschaffen. — Die beigegebenen Characterisirungen der einzelnen Elemente dienen zwar zunächst nur zur Repetition, geben aber Anhaltspunkte genug zu etwaigen Versuchen nicht gerade analytischer Art. Ich möchte den Herrn Verf. ermuntern, bei etwaigen späteren Auflagen in diesem Punkt selbst in einer analyt. Chemie nicht zu scrupulös zu sein. Noch zweckmässiger erscheint allerdings Ref. eine Anordnung des chem. Studiums, wonach die methodische Analyse überhaupt nicht den ersten Theil bildet. Das erste Semester oder Vierteljahr müsste in erster Linie gewissermaassen ein practisches Repetitorium des theoret.

Unterrichtes sein, welches den Studirenden zur Darstellung beispielsweise der wichtigsten Metalloïde und zur Wiederholung passender Vorlesungsversuche Veranlassung böte. Insbesondere künftigen Assistenten und Lehrern dürfte dies sehr zu Statten kommen.

Cleve. *Dr. Iulius Wilbrand.*

Dr. A. B. Frank, Docent der Botanik an der Universität Leipzig und Custos des Universitäts-Herbariums daselbst, Pflanzen-Tabellen zur leichten, schnellen und sicheren Bestimmung der höheren Gewächse Nord- und Mittel-Deutschlands, nebst zwei besonderen Tabellen zur Bestimmung der deutschen Holzgewächse nach dem Laube sowie im blattlosen winterlichen Zustande. Mit 44 in den Text gedruckten Holzschnitten. Leipzig 1869. H. Weissbach. 8. 176 Seiten.

Wir haben oft schon darauf aufmerksam gemacht, dass ein Schlüssel zum Bestimmen der Pflanzen nach natürlicher Anordnung einem dringenden Zeitbedürfniss abhelfen würde. Die Bestimmung nach dem sogen. Sexualsystem ist dem jetzigen Stande der Wissenschaft in keiner Weise angemessen. Das vorliegende Schriftchen thut den ersten wesentlichen Schritt in der gewünschten Richtung.

Es ist hauptsächlich auf botanische Laien berechnet. Voran geht eine sehr kurze, durch einfache, saubere Abbildungen erläuterte Terminologie. Auf diese folgt eine Uebersicht über das gesammte Pflanzenreich. Mit der Eintheilung der Dicotyledonen in Apetalen, Polypetalen und Monopetalen können wir uns durchaus nicht einverstanden erklären. Die Kronblätter sind allzu unwesentliche Organe, als dass sie für die Gruppirung der Pflanzen von tiefer Bedeutung sein könnten. Wir können einzig und allein embryologischen und carpologischen Merkmalen den Vorrang bei der Pflanzengruppirung zuerkennen. Ein dritter Abschnitt enthält Tabellen zur Bestimmung der Familien der bedecktsamigen Phanerogamen. Auffallend ist dabei, dass der Herr Verf. die Loranthaceen zu den Angiospermen und sogar zu den Polypetalen rechnet.

Die Inconsequenz in der Aufstellung des gesammten Eintheilungsprincips rächt sich bei der Anordnung der Familien, ganz ebenso wie im System von de Candolle, durch einen gänzlichen Mangel an Zusammenhang, eine gänzliche Einbusse der Einsicht in die Verwandtschaftsverhältnisse der Familien. Wir können nicht glauben, dass ohne solche Einsicht selbst der Laie wesentlichen Nutzen von seiner Beschäftigung mit den Pflanzen haben werde.

Ueberhaupt können wir dem Bestimmen der Pflanzen nur in sofern einen reellen Werth zuerkennen, als es die streng wissenschaftliche Erkenntniss der Gewächse fördert und das wird ohne Embryologie und Carpologie unmöglich sein. Zu den Namen der Pflanzen kann man leicht auf anderem Wege gelangen und es ist weit besser, eine kleine Zahl nach streng wissenschaftlicher Methode selbst zu bestimmen, die übrigen sich von Sachkundigen nennen zu lassen, als eine grosse Anzahl nach weniger genauer Methode aufzusuchen.

Der eigentliche Haupttheil des Buches: „Tabellen zur Bestimmung der Pflanzenarten der einzelnen Familien“ ist in der Anordnung natür-

lich von dem soeben gerügten Uebelstande hart betroffen, weniger bei Besprechung der einzelnen Gattungen und Arten, obschon auch hier wohl häufig etwas wesentlichere Merkmale hätten benutzt werden können.

Die Tabelle zur Bestimmung der Holzgewächse ist originell und für den Anfänger recht brauchbar.

Wir freuen uns des kleinen Buches, weil es einen wesentlichen Fortschritt gegen ähnliche Bestrebungen Anderer gemacht hat. Wir können dasselbe den Herren Pharmaceuten, namentlich den schon Geübteren, welche durch die wenig natürliche Anordnung sich nicht beirren lassen, zur Benutzung auf Excursionen nur empfehlen. *H.*

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten.

Müller, J. Lehrb. d. Physik u. Meteorologie. 7. Aufl. Mit 1798 eingedruckten Holzschnitten, 15 z. Th. color. Tafeln und 1 Photographie. 2. (Schluss) Bd. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, à 5 Thlr.

Pappenheim, L., Handb. d. Sanitätspolizei. 2. Auflage. 2. Bd. 1. Abth. Berlin, A. Hirschwald. 3 Thlr. 10 Sgr.

Bandlin, O., die Gifte u. ihre Gegengifte. I. Bd. Basel, H. Richter. 1 Thlr. 10 Sgr.

Höfer, F., Histoire de chimie, Tome II. Paris, Didot frères. 2 Thlr.

Unger, F., Beitrag z. Anatomie u. Physiologie d. Pflanzen. Mit 1 Taf. u. 2 Holzschnitten. (A. d. Sitz. Bericht.) Wien, Gerolds Sohn. 12 Sgr.

Bourgoin, E., Chimie organique. Des Alcalis organiques. Paris, Delahayé. 3 Francs.

Garcke, A., Flora v. Nord- u. Mitteldeutschland. 9. Aufl. Berlin, Wiegandt u. Hempel. 1 Thlr.

Johnston, J. F. W., die Chemie des tägl. Lebens. Neue Aufl. in 10 Liefr. gr. 16. Berlin, F. Dunker. à Thlr. — 3.

Sonnenschein, F. L., Handb. d. gerichtl. Chemie. Nach eigenen Erfahrungen bearb. M. 6 Taf. Berlin, A. Hirschwald. Thlr. 4.

Czermak, J. N., popul. physiolog. Vorträge, geh. z. Jena in d. Jahr. 1867—1869. M. 3 Taf. u. 34 Holzschn. Wien, Czermak. Thl. 1. 10.

Heer, O., d. neuest. Entdeckungen im hohen Norden. Vortrag. Zürich, Schulthess. Thlr. — 9 Sgr.

Hofmann, A. W., Einleit. in d. moderne Chemie. 4. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. Thlr. 1. 10.

Regnault-Strecker, kurzes Lehrb. d. Chem. In 2. Th. I. Bd. Anorg. Chemie, bearb. v. Strecker. Mit Holzschnitten u. 1 Spectraltafel. 8. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. Thlr. 2.

Senft, F., Lehrb. d. Mineralien- u. Felsartenkunde. Mit 2 Taf. Jena, Mauke. Thlr. 2.

Schneider, F. C. u. Aug. Vogl, Commentar z. österreich. Pharmacopöe. Ein Handbuch f. Apotheker, Sanitätsbeamte u. Aerzte, m. Rücksicht auf d. wichtigsten Pharmacopöen des Auslandes. 2. Aufl. 3 Bde. M. Holzschnitten. Wien, Manz. Thlr. 8. 10.

Aufbewahrung, die, der Arzneimittel in d. Apoth. u. d. Apotheken-Revisionen nach d. Preuss. Med. Gesetzen (v. Prollius). Hannover, Schmorl u. v. Seefeld. Thlr. — 5 Sgr.

W. O. Müller, Cryptogamen-Herbarium der Thüringischen Staaten. 1—5. Liefr. 4. (53 Bl. m. aufgekl. Pflanzen). Gera, Griesbach. Thlr. 6. 10.

Hilger, A., über d. Verbindung. d. Jods mit d. Pflanzenalkaloïden. Ein Beitrag z. Nachweis der Alkaloïde. Mit 12 Abbild. Würzburg, Stuber. Thlr. — 20 Sgr.

Ladenburg, A., Vorträge über d. Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. Thlr. 1. 20.

Fresenius, R., Anleitung zur qualitat. chem. Analyse. 13. Aufl. 1. u. 2. Liefr. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 2 Thlr.

Pfaff, E. R., das menschliche Haar, in seiner physiolog., patholog. u. forensischen Bedeutung, nebst d. Grundzügen einer rationellen Therapie der Haarleiden. 2. Aufl. M. 14 Taf. Leipzig, O. Wigand. Thlr. 1.

Fronmüller, klinische Studien über die schlafmachende Wirkung der narkotischen Arzneimittel. M. 6 Taf. Erlangen, Enke. Thlr. — 26 Sgr.

Schellen, H., die Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf die Stoffe d. Erde u. d. Natur d. Himmelskörper. M. Holzschn. u. Tafeln, Braunschweig, Westermann. Thlr. 3. 20.

Scheller jun. A., die Diätetik d. Zähne u. d. Einfluss d. Nahrung auf d. Erhaltung derselben. Braunschweig, J. H. Meyer. 5 Sgr.

Städeler, G., Leitfaden f. d. qual. chem. Analyse unorgan. Körper. 4. Aufl. Zürich, Orell, Füssli et Comp. 12 Sgr.

Will, H., Anleitung zur chemischen Analyse. M. 1 Spectraltafel. 8. Aufl. Leipzig, C. F. Winter. Thlr. 1. 12.

Will, H., Tafeln z. qualitat. chem. Analyse. 8. Aufl. Ebend. 16 Gr.

Bausch, W., Uebersicht d. Flechten d. Grossh. Baden. Carlsruhe, Braun. Thlr. 1. 20.

Darwin, Charles, über d. Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl oder die Erhaltung der begünstigten Racen im Kampfe ums Dasein. Aus d. Engl. übersetzt von Bronn. Nach d. 5. engl. Ausg. durchgesehen u. berichtigt v. J. Vict. Carus. 4. Aufl. 1. Liefrg. Stuttgart. E. Schweizerbart. Thlr. 1.

Frey, H., Handbuch d. Histologie u. Histochemie des Menschen. Lehre v. den Form- und Mischungs-Bestandtheilen d. Körpers. 3. Aufl. Leipzig, Engelmann. Thlr. 4. 10.

W. O. Müller, Gramineen-Herbarium. I. und II. Serie. Fol. (40 Blatt m. aufgeklebt. Pflanzen). Gera, Griesbach. In Mappe à Thlr. 1. 15.

H. L.

Pharmacognostisch - chemische Preisaufgabe.

Die Unterzeichneten sind in der Lage, über einen Betrag von Thlr. 350 pr. Cour. zu verfügen, welche in nachstehender Weise für eine oder zwei Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie bezahlt werden sollen, die zur Förderung der Pharmacognosie erheblich beitragen.

1) Die Arbeit muss sich auf Stoffe beziehen, welche in den neuern deutschen Lehrbüchern oder Handbüchern der Pharmacognosie eingehender behandelt sind.

2) Wir empfehlen in erster Linie folgende: Forschungen über die Alkaloïde des Mutterkornes; über Lobelin, Ricinin, Crotonin, Smilacin; ferner Untersuchung der Frage nach der Entstehung der ätherischen Oele und Harze der Umbelliferen. Weiterhin würden Aufschlüsse über den genetischen Zusammenhang der Alkaloïde des Opium und der Chinarinden erwünscht sein.

3) Bei gleichem Werthe werden wir jedoch Arbeiten über andere Arzneistoffe aus dem unter 1. angedeuteten Kreise vollkommen gleich berücksichtigen.

4) Arbeiten und Präparate sind vor dem 1. Juli 1871 einem der Unterzeichneten zu übergeben, begleitet von dem versiegelten Curriculum vitae des Verfassers. Dasselbe hat als Aufschrift ein Motto zu tragen, welches der schriftlichen Arbeit gleichfalls beizugeben ist.

5) Beurtheilung und eventuell Auszahlung erfolgt vor dem 15. October 1871; wir werden darüber im Archiv der Pharmacie berichten.

6) Die beste Arbeit (welche einen oder mehre der in 1 bis 3 genannten Stoffe behandeln mag) erhält baar Thlr. 350.

7) Sollten zwei Arbeiten von gleichem Werthe einlangen, so behalten wir uns eine Theilung des Preises vor.

8) Die von uns honorirten Arbeiten bringen wir unter dem Namen des oder der Verfasser in einer Fachzeitschrift sofort zur Veröffentlichung; der Verfasser erhält 30 Separatabzüge.

9) Von uns nicht bedachte Concurrenzschriften und Präparate werden wir (unter Anzeige im Archiv der Pharmacie) im pharmaceutischen Institute zu Jena zur Verfügung der Eigenthümer halten, welche sich durch Nennung des Motto's ausweisen.

Februar 1870.

Dr. *Flückiger* in Bern.

Dr. *H. Ludwig*, a. Prof. in Jena.

Anzeige.

Im chemisch-pharmaceutischen Institute zu Jena beginnt mit dem 25. April der Sommercursus.

Jena, den 10. März 1870. *H. Ludwig*, a. Prof.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

Norddeutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

XX. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

1870.

Bley'sches Vereinsjahr.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zweite Reihe CXLII. Band.

Der ganzen Folge CXCII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Arno Aé, H. Böhnke-Reich, L. A. Buchner, P. Burckhard, F. Dreykorn, A. Geuther, E. Hallier, A. Hausskuecht, O. Hesse, R. Kemper, B. Kohlmann, J. Maisch, Th. Peckolt, W. Procter, E. Reichardt, H. Reichardt, W. Reinige, Th. Rieckher, O. Rothe, J. Schnauss und E. Schwabe

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

Bley'sches Vereinsjahr.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1870.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCII. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen;

von O. Hesse.*)

Wenn man einen wässerigen Opiumauszug mit Soda oder Kalk im Ueberschusse fällt, so bleibt, wie ich in den Annalen der Chem. und Pharm. CXL, 148 anführte, eine Substanz in Lösung, welche sich an Aether und von da an verdünnte Schwefelsäure überführen lässt, und wodurch letztere in gleicher Weise roth gefärbt wird, wie durch Rhoeadin. Diese Färbung wurde zuerst von Merck wahrgenommen, ohne dass es ihm gelungen wäre, die wirksame Substanz zu isoliren; denn das Porphyroxin, welches Merck für den rothfärbenden Opiumstoff ausgiebt, ist nur ein Gemenge von mehren Basen, worunter auch etwas Mekonidin ist, wie ich die in Rede stehende Substanz nenne. Von der heterogenen Beschaffenheit des Porphyroxins kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man es demselben Gange der Analyse unterwirft, wie ich es mit dem ätherischen Auszuge der basischen Opiumlösung gethan habe.

Mekonidin.

Das Mekonidin geht beim Schütteln der basischen Opiumlösung mit Aether an denselben über und kann demselben sammt anderen Substanzen mittelst einer verdünnten Säure

*) Aus den Annalen der Chemie und Pharmacie CLIII, 47 vom Herrn Verfasser mitgetheilt. *D. Red.*

entzogen werden. Ich habe im vorliegenden Falle zum Ausschütteln des Aethers Essigsäure verwendet, weil dieselbe keinen merklichen Einfluss auf das Mekonidin ausübt. Nach Beseitigung des Aethers wurde die saure Lösung in einem dünnen Strahle in mässig verdünnte Kali- (oder Natron)lauge eingetragen, so jedoch, dass die Lauge stets im Ueberschusse war und durch Umrühren derselben ein Zusammenballen des sich ausscheidenden harzigen Niederschlags vermieden wurde. Wenn diese Operation recht vorsichtig ausgeführt wird, so befindet sich nach dem Eintragen der sauren Lösung alles Mekonidin in der Lauge gelöst, im anderen Falle jedoch zum Theil im Niederschlage. Dieser letztere Fall tritt dann ein, wenn man zu viel Acetatlösung auf einmal in die Lauge giesst oder letztere nicht gehörig bewegt, so dass sich Harzklumpen bilden können. Ueberhaupt ist dann die Operation als gelungen zu betrachten, wenn der Niederschlag gleich nach dem Eintragen der sauren Lösung flockig wurde. Nach 24 Stunden trennt man den Niederschlag N, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt es sogleich mit Ammoniak, wodurch ein flockiger Niederschlag von Mekonidin und anderen Basen entsteht. Man kann auch denselben Zweck in der Weise erreichen, dass man die zur Neutralisation des Alkali's nöthige Menge Salmiak zur Lösung bringt; allein die grosse Menge frei werdenden Ammoniaks erschwert im hohen Grade die folgende Operation.

Die so zubereitete basische Lösung wird nun, ohne das Abgeschiedene erst abzufiltriren, mit Chloroform und dieses mit Essigsäure behandelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird die saure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein röthlicher, harziger, bald krystallinisch werdender Niederschlag entsteht, welcher das Lanthopin enthält. Nach 24 Stunden wird die gelbliche Lösung abgegossen resp. abfiltrirt und in das möglichst geringste Maass Kalilauge eingetragen. Dabei hat man zu berücksichtigen, dass sich in der Lösung essigsaures Ammoniak befindet und desshalb nur das Ammoniak zur Wirkung kommen kann, während doch eine Kalilösung erzielt werden soll. Um diese Klippe zu umgehen,

thut man wohl, sich die vordem zugesetzte Menge Ammoniak zu notiren und danach die Menge Kalilauge zu berechnen, die allein zur Zersetzung des Ammoniaksalzes nöthig ist und um welche man mehr von der Lauge zu nehmen hat.

Die erhaltene kalische Lösung ist durch ausgeschiedenes Codeïn trüb. Wird diese Lösung dreimal nach einander mit Aether ausgeschüttelt, so wird das Codeïn vollständig beseitigt, da es bei weitem schneller an Aether übergeht als die übrigen vier Basen, das Mekonidin, Codamin, Laudanin und die Base x. Diese letzteren Basen erhält man erst dann in dem Aether, wenn sie durch Salmiak frei gemacht werden.

Verdunstet man die ätherische Lösung dieser vier Basen in einem hohen und engen Gefässe recht langsam, so wird als erste Krystallisation das Laudanin erhalten, während die übrigen drei Basen in der Mutterlauge bleiben, welche beim weiteren Verdunsten einen amorphen Rückstand giebt, in dem selten Spuren von Krystallisation zu entdecken sind. Wäscht man aber diese Mutterlauge, nachdem sie noch mit etwas Aether verdünnt worden ist, mit einer Auflösung von Natronbicarbonat in Wasser, so scheiden sich bei der weiteren spontanen Verdunstung des Aethers sehr bald Krystalle von Codamin ab. Sobald eine Zunahme der Krystalle nicht mehr bemerkt werden kann, giesst man die Mutterlauge ab, führt die Basen derselben an verdünnte Essigsäure über und sättigt diese saure Lösung mit Kochsalz, wodurch das salzsaure Mekonidin gefällt wird, während die Salze der Base x vorzugsweise in Lösung bleiben. Löst man den harzigen Niederschlag wieder in kaltem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auf und fällt man nochmals das Mekonidinchlorhydrat mit Kochsalz, so enthält dasselbe jetzt nur noch Spuren von x-Chlorhydrat, welche man durch Wiederholen dieser Operation vollständig beseitigen kann. Endlich wird das reine Salz in wenig kaltem Wasser gelöst, diese Lösung mit einem Ueberschusse von Natronbicarbonat vermischt, mit Aether ausgeschüttelt und der letztere durch etwas gereinigte Thierkohle filtrirt. Beim freiwilligen Verdunsten der farblosen ätherischen Lösung bleibt schliesslich die Base als

ein gelblicher Firniss zurück, welcher sich bei 90° sehr leicht austrocknen lässt.

Das Mekonidin wird auf diese Weise als eine bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse erhalten, welche bei der Berührung in unzählige kleine Blättchen zerspringt und beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefert. Es schmilzt bei 58° C., sublimirt nicht und verbrennt bei höherer Temperatur bei Luftzutritt vollständig. Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Aceton lösen es sehr leicht. Die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier und neutralisirt Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Das Mekonidin selbst ist geschmacklos; dagegen besitzen seine Auflösungen in verdünnten Säuren einen äusserst bitteren Geschmack.

Kalilauge erzeugt in der wässerigen Acetatlösung zunächst einen weissen flockigen Niederschlag, welcher sich in dem Maasse, als ein Ueberschuss des Fällungsmittels angewendet wird, wieder löst. Einer solchen kalischen Lösung lässt sich das Mekonidin weder durch Aether noch durch Chloroform oder andere Extractionsmittel erheblich entziehen; bringt man aber Salmiak hinzu, so wird die Base frei und kann dann extrahirt werden. Säuren erzeugen in der kalischen Lösung vorerst einen flockigen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Säure wieder löst. Natronlauge verhält sich zur organischen Base genau so wie Kalilauge. Ammoniak fällt das Mekonidin aus seinen Salzlösungen; wendet man aber einen grossen Ueberschuss von ersterem an, so wird das Mekonidin ebenfalls gelöst, doch lässt es sich der Lösung durch Aether oder Chloroform leicht entziehen. Kalk schlägt ebenfalls die Base nieder, welche sich etwas im Fällungsmittel löst und demselben mit Aether entzogen werden kann. Natron- und Kalibicarbonat fällen das Mekonidin; dasselbe lässt sich indess nur dann vollständig an Aether überführen, wenn ein grosser Ueberschuss von Bicarbonat genommen wurde.

Das Mekonidin zersetzt sich leicht in Berührung mit starken Säuren, namentlich wenn gleichzeitig Erwärmung statt hat. Lässt man z. B. eine Auflösung der Base in verdünnter

Schwefelsäure nur einige Minuten lang stehen, so erscheint dann die Anfangs farblose Lösung schon rosa gefärbt, bis sie nach wenigen Stunden purpurroth ist. Diesen Farbenwechsel erreicht man sogleich beim Kochen der Lösung. Von allen Säurelösungen der Base hält sich die essigsaure am Besten und sogar bei gewönlicher Temperatur mehre Wochen lang unverändert; aber kocht man dieselbe, so findet gleichfalls, wenn auch nur partiell, Zersetzung statt. In allen Fällen wird die Zersetzung durch einen Ueberschuss von Säure bedingt, der selbst gering sein kann, wie bei Anwendung von Schwefelsäure. Ammoniak erzeugt in der purpurrothen Lösung einen schmutzig-weissen, sehr veränderlichen Niederschlag. Thierkohle nimmt die veränderte Substanz sehr leicht aus der neutralisirten Lösung auf, und dann enthält die Lösung keine organische Base mehr.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Mekonidin mit olivengrüner Farbe, während concentrirte Salpetersäure durch die Base orangeroth gefärbt wird.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich also, dass das Mekonidin in wenigen Punkten nur mit dem Rhoeadin übereinstimmt und daher nicht so leicht damit verwechselt werden kann. Die Kalilauge dürfte unbedingt als das beste Unterscheidungsmittel beider Basen anzusehen sein, da sie in Rhoeadinsalzlösungen einen bleibenden krystallinischen Niederschlag erzeugt, während sie in Mekonidinsalzlösungen einen im Ueberschuss der Lauge leicht löslichen amorphen Niederschlag entstehen lässt. Ein weiterer Unterschied ist endlich die elementare Zusammensetzung beider Basen, indem jene vom Rhoeadin der Formel $C^{21}H^{21}NO^{6}$, diese der Formel $C^{21}H^{23}NO^{4}$ entspricht. Es gaben nemlich von bei 90^{0} getrocknetem Mekonidin:

I. 0,2355 Grm. 0,6155 CO^2 und 0,1415 H^2O.
0,475 Grm. 0,019595 N.

II. 0,2307 Grm. 0,604 CO^2 und 0,137 H^2O.

	$C^{21}H^{23}NO^4$		Versuch I.	Versuch II.
C^{21}	252	71,38	71,28	71,40
H^{23}	23	6,52	6,67	6,59
N	14	3,96	4,12	—
O^4	64	19,14	—	—
	353	100,00.		

Die Salze des Mekonidins sind, wie angeführt wurde, sehr unbeständig, namentlich die mit Mineralsäuren. Vermischt man die essigsaure Lösung mit NaCl oder KJ, so wird das salzsaure resp. jodwasserstoffsaure Mekonidin als eine farblose amorphe Masse abgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Die wässerige Lösung des salzsauren Mekonidins giebt mit

Goldchlorid einen schmutzig-gelben amorphen Niederschlag,

Quecksilberchlorid einen weissen amorphen Niederschlag und zwar in reichlicher Menge, welcher sich unter dem Einflusse von HCl bald rosa färbt,

Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, der sich ebenfalls bald röthlich färbt. Von dem bei 100° getrockneten Platinsalz wurde der Metallgehalt mit folgendem Resultat ermittelt:

I. 0,221 Grm. Substanz gaben 0,0395 Pt.
II. 0,1895 Grm. Substanz gaben 0,0340 Pt.
III. 0,1395 Grm. Substanz gaben 0,0230 Pt.

	$C^{21}H^{23}NO^4, HCl + PtCl^2$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Pt	17,65 pC.	17,87	17,94	17,76.

Laudanin.

Diese Base scheidet sich bei der Verdunstung der ätherischen Mekonidinlösung zuerst ab und lässt sich in Folge ihrer günstigen Löslichkeitsverhältnisse sehr leicht rein darstellen. Nachdem man die Krystalle noch mit etwas Aether abgewaschen hat, ist es nemlich nur nöthig, die Krystalle in

heissem verdünnten Weingeist zu lösen, worauf sich die Base beim Erkalten der Lösung in kleinen, bis zu zwei Millimeter langen, sternförmig gruppirten Prismen abscheidet. Diese Prismen sind farblos, sechsseitig und an beiden Enden durch Domen begrenzt.

Das Laudanin löst sich leicht in Benzin und Chloroform, sowie in kochendem Weingeist, dagegen schwer in kaltem Weingeist und namentlich in Aether, wovon bei gewöhnlicher Temperatur 540 Theile erforderlich sind, um einen Theil Laudanin zu lösen. Allein wir begegnen auch hier wie bei Morphin, Cinchonin und anderen Basen der Eigenthümlichkeit, dass es sich im amorphen Zustand, also frisch gefällt, bei Weitem leichter in Aether löst als in krystallinischer Form; nach kurzer Zeit indess scheidet sich das Mehr der gelösten Base in Krystallen ab.

Kali und Ammoniak fällen die Base aus ihren Salzlösungen in weissen amorphen Flocken, welche bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich die Base leicht durch Chloroform extrahiren, nicht aber aus der kalischen Lösung.

Das Laudanin, für sich geschmacklos, bildet mit Säuren ziemlich bitter schmeckende Verbindungen. Mit Eisenchlorid färbt es sich smaragdgrün und löst sich schliesslich darin mit gleicher Farbe.

Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der letzteren Lösung in der Wärme, indem sie sich hierbei dunkelviolet färbt.

Das Laudanin schmilzt bei 165° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist nicht fähig zu sublimiren, sondern zieht sich bei ziemlich hoher Temperatur in öligen Streifen an den Wandungen des Gefässes, in welchem die Erhitzung stattfindet, empor. Es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0,214 Grm. Substanz gaben 0,5745 CO^2 und 0,148 H^2O.
0,2225 Grm. Substanz gaben 0,009756 N.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C^{20}H^{25}NO^3$, welche

	verlangt		gefunden
C^{20}	240	73,39	73,21
H^{25}	25	7,64	7,68
N	14	4,28	4,38
O^3	48	14,69	—
	327	100,00.	

Die weingeistige Lösung reagirt alkalisch, neutralisirt dem entsprechend die Säuren vollständig und bildet damit Salze, die meist recht gut krystallisiren.

Salzsaures Laudanin wird in zarten farblosen Prismen erhalten, die sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Kochsalzlösung auflösen.

Chlorplatinsaures Laudanin wird auf Zusatz von Platinsolution zur wässrigen Lösung des salzsauren Laudanins als ein gelber amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Wasser, namentlich bei Siedehitze desselben, erheblich löst.

0,266 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0095 H^2O ab und beim Verbrennen 0,048 Pt.

	$C^{20}H^{25}NO^3, HCl + PtCl^2 + H^2O$	Versuch
Pt	17,90 pC.	18,04
H^2O	3,26 pC.	3,57

Salzsaures Laudanin-Quecksilberchlorid wird in analoger Weise wie vorstehendes Salz erhalten und ist ein weisser Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser etwas löst und sich beim Erkalten der Lösung in kugeligen Krystallaggregaten abscheidet.

Jodwasserstoffsaures Laudanin bildet weisse Krystallaggregate, die perlschnurartig an einander gereiht sind und sich in kochendem Wasser sehr leicht lösen.

Jodwasserstoffsaures Laudanin-Quecksilberjodid wird als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten,

welcher in kochendem Wasser schmilzt und sich schliesslich löst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen ab. Weingeist löst es sehr leicht.

Rhodanwasserstoffsaures Laudanin bildet weisse Krystallwarzen, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösen.

Schwefelsaures Laudanin lässt sich in hübschen Nadeln erhalten, welche concentrisch gruppirt sind und sich in Wasser leichter lösen als das Chlorhydrat.

Oxalsaures Laudanin, ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, krystallisirt in zarten, concentrisch gruppirten farblosen Nadeln.

Codamin.

Diese Base wird, wie oben erwähnt, als zweite Krystallisation aus der ätherischen Mekonidinlösung erhalten. Um das anhaftende Mekonidin zu beseitigen, löst man die Krystalle in verdünnter Schwefelsäure, erhitzt die Lösung zum Kochen und behandelt sie mit Thierkohle. Aus der entfärbten Lösung führt man das Codamin nach Zusatz von H^3N an Aether über und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben. Es wird in grossen farblosen sechsseitigen Prismen erhalten, die meist durch Domen begrenzt sind. Weingeist löst es sehr leicht und scheidet es nach einiger Zeit in hübschen Krystallen ab. Auch Aether nimmt es leicht auf und scheidet es beim Verdunsten in Krystallen ab. Kochendes Wasser löst es erheblich, besonders leicht aber Chloroform und Benzin. Alle diese Lösungen reagiren basisch.

Das Codamin ist eine starke Pflanzenbase. Es neutralisirt die Säuren und bildet damit Salze, welche durchgehends amorph zu sein scheinen. Diese Verbindungen schmecken bitter, während die freie Base geschmacklos ist.

Bei 121° C. schmilzt das Codamin und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen spröden Masse. Bei hoher Temperatur giebt es unter Zersetzung ein aus hübschen Krystallen bestehendes Sublimat.

Charakteristisch für die Base ist ihr Verhalten zu concentrirter Salpetersäure und zu concentrirter Schwefelsäure. Mit der ersteren Säure giebt sie nemlich eine dunkelgrüne Lösung, welche nach kurzer Zeit heller wird, mit der letzteren dagegen eine Lösung, deren Farbe der einer Kupfervitriollösung gleich kommt. Wird die letztere Codaminlösung erwärmt, so färbt sie sich erst grün und schliesslich dunkelviolet.

Verdünnte Schwefelsäure giebt selbst beim Kochen keine Farbenreaction, doch wird die Base allmälig in ihre amorphe Modification übergeführt.

Ammoniak und Kalilauge erzeugen in den Codaminsalzlösungen einen weissen flockigen Niederschlag, der sich zu einer harzigen Masse zusammenzieht und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich in Kalilauge, leicht löst. Durch Natronbicarbonat wird es in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer harzigen Masse zusammenziehen.

Das Codamin enthält kein Krystallwasser. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{19}H^{23}NO^{3}$, denn es gaben

0,205 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,547 CO^{2} und 0,1345 $H^{2}O$.

0,2475 Grm. 0,010763 N.

	Berechnet		Gefunden
C^{19}	228	72,84	72,77
H^{23}	23	7,34	7,29
N	14	4,47	4,35
O^{3}	48	15,35	—
	313	100,00.	

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Bestimmung des Metallgehaltes in dem Platinsalze, das erhalten wurde, indem man die salzsaure Lösung der Base mit Platinlösung fällte. Der erhaltene gelbe amorphe Niederschlag löst sich schwer in Wasser und Salzsäure.

0,151 Grm. bei 110^0 getrockneter Substanz gaben 0,0285 Pt. Die Form. $C^{19}H^{23}NO^3, HCl + PtCl^2$ verlangt 19,02 pC. Pt, während 18,87 pC. gefunden wurden.

Lanthopin.

Die Gewinnung des Lanthopins gründet sich auf sein Verhalten zu Essigsäure, indem diese Base genannte Säure nicht neutralisirt, während das Mekonidin, Codamin, Laudanin, Codeïn und die Base x damit neutrale Lösungen geben. Wird daher die essigsaure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, so fällt das Lanthopin, wie S. 2 angeführt wurde, gemengt mit einem rothen Harz aus, von welchem es leicht durch Aufkochen mit Weingeist befreit werden kann, wobei das Lanthopin als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt. Um das Lanthopin weiter zu reinigen, löst man es in verdünnter Salzsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt das Lanthopinchlorhydrat durch Kochsalz, wodurch es in zarten farblosen Prismen erhalten wird. Das gesammelte Chlorhydrat wird wieder in heissem Wasser gelöst, die Base mit Ammoniak gefällt und dieselbe durch Umkrystallisiren aus Chloroform schliesslich rein erhalten.

Das Lanthopin bildet in der Regel ein weisses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver; doch kann man es auch in bis 1 Cm. langen Prismen erhalten, die federfahnenartig an einander gelagert sind, wenn man die kochend heisse salzsaure Lösung nach dem Vermischen mit $\frac{1}{3}$ Volumen Weingeist mit Ammoniak fällt. Das Lanthopin löst sich kaum in Weingeist; wird es mit kochendem Weingeist behandelt, so nimmt derselbe äusserst geringe Mengen der Base auf und scheidet sie beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Auch Aether und Benzin lösen es äusserst schwer, dagegen ziemlich leicht das Chloroform, aus welchem es sich beim Verdunsten desselben in kleinen weissen Prismen abscheidet.

Es besitzt keinen Geschmack, auch vermag es nicht die Farbe von geröthetem Lackmuspapier zu verändern. Essigsäure löst zwar das Lanthopin, aber so schwer, dass ein erheblicher Ueberschuss von Säure erforderlich ist, um eine

gewisse Menge der Base in Lösung zu bringen. Setzt man zu dieser Lösung Ammoniak, so wird bald der Punkt erreicht, wo alles Lanthopin gefällt ist, während sich noch freie Essigsäure in erheblicher Menge vorfindet. Auch Salzsäure wird nicht vollständig von der Base neutralisirt.

Kalilauge und Kalkmilch schlagen die Base aus ihren Salzlösungen nieder, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel wieder löst. Salmiak bewirkt in diesen basischen Lösungen die Abscheidung des Lanthopins, welches also in dieser Beziehung dem Morphin und Pseudomorphin gleicht, allein nicht leicht mit den letzteren Basen verwechselt werden kann, weil es mit Eisenchlorid keine blaue Lösung giebt. Chloroform nimmt das Lanthopin nur aus der Kalklösung auf, dagegen nicht aus der kalischen Lösung. Setzt man aber zur letzteren Lösung Salmiak hinzu, so wird die organische Base frei und lässt sich dann leicht an Chloroform überführen.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Lanthopin in ein dunkelrothes Harz, welches sich allmälig mit orangerother Farbe in der Säure löst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach violetter Farbe; beim Erhitzen färbt sich diese Lösung dunkelbraun.

Das Lanthopin enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen ändert es seine Farbe erst gegen 190°, es wird braun und, wenn längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, ganz zersetzt. Steigert man die Temperatur sehr rasch, so kann man bei etwa 200° ein Schmelzen der Substanz bemerken. An der Luft bei sehr hoher Temperatur erhitzt liefert es eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Lanthopins führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,3735 Grm. gaben 0,01357 N.
0,4300 Grm. gaben 1,143 CO^2 und 0,257 H^2O.
II. 0,2042 Grm. gaben 0,544 CO^2 und 0,123 H^2O.
III. 0,2020 Grm. gaben 0,537 CO^2 und 0,123 H^2O.

Daraus ergiebt sich der einfachste Ausdruck zu $C^{23}H^{25}NO^4$.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C^{23}	276	72,82	72,49	72,65	72,50
H^{25}	25	6,59	6,64	6,69	6,76
N	14	3,69	3,63	—	—
O^{4}	64	16,90	—	—	—
	379	100,00.			

Das Lanthopin geht mit Säuren Verbindungen ein, welche zum Theil recht gut krystallisiren und namentlich die Eigenschaft besitzen, sich gallertförmig aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Salzsaures Lanthopin wird durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschusse verdünnter Salzsäure erhalten. Es bildet äusserst dünne, dem Narceïn ähnliche Krystalle, welche in Masse gallertartig erscheinen. Beim Trocknen schrumpft das bitter schmeckende Salz ausserordentlich zusammen und bildet schliesslich hornartige feste Massen, die, wenn sie in kaltes Wasser gebracht werden, erst gallertartig aufquellen und sich endlich lösen. Kochendes Wasser löst das Salz leicht; doch findet dabei eine geringe Zersetzung statt, in Folge dessen sich nach einiger Zeit etwas Lanthopin abscheidet.

Das salzsaure Lanthopin enthält Krystallwasser, das es leicht bei 100° verliert.

I. 0,463 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0945 H^2O, ferner 0,1325 AgCl.

II. 0,315 Grm. gaben 0,0905 AgCl.

III. 0,2175 Grm. gaben 0,0602 AgCl.

	$C^{23}H^{25}NO^4,HCl+6H^2O$	Versuch I.	II.	III.
Cl	6,78 pC.	7,07	7,10	6,85
$6H^2O$	20,63 pC.	20,26	—	—

Chlorplatinsaures Lanthopin wird auf Zusatz von Platinsolution zur Lanthopinsalzlösung als ein citrongelbes krystallinisches Pulver erhalten, welches sich in Wasser, Weingeist und Salzsäure nicht löst.

0,1815 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0065 H^2O, ferner beim Verbrennen 0,0295 Pt, entsprechend der Formel $C^{23}H^{25}NO^4$, $HCl + PtCl^2 + H^2O$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	16,36	16,25
H^2O	2,98	3,58.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin wird aus der oxalsauren Lösung der Base auf Zusatz von Jodkaliumsolution als eine gelatinöse Masse erhalten. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, aber beim Erkalten scheidet sich das Salz wieder als Gallerte ab.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin-Quecksilberjodid ist ein weisser amorpher Niederschlag, der in heissem Wasser Anfangs schmilzt und sich endlich löst. Auch von Weingeist wird dieses Salz leicht aufgenommen.

Schwefelsaures Lanthopin erhält man in äusserst dünnen Krystallnadeln, welche grosse Aehnlichkeit mit Narceïn haben.

Thebaïn.

Diese von Thiboumćry entdeckte und von Anderson genauer untersuchte Pflanzenbase ist in dem S. 2 mit N bezeichneten Niederschlage enthalten. Um es daraus abzuscheiden, löst man diesen Niederschlag in der nöthigen Menge verdünnter Essigsäure, filtrirt die Lösung durch Thierkohle, um Unreinigkeiten, welche aus der Kalilauge herrühren, und wohl auch etwas färbende Materie zu beseitigen, und trägt in diese Lösung pulverisirte Weinsäure. Wird die Lösung umgerührt, so scheidet sich bald das Thebaïnbitartrat in Krystallen ab, das man nach 24 Stunden auf Leinen sammelt, von der Mutterlauge abpresst und durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser reinigt. Endlich scheidet man die Base mittelst Ammoniak ab, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist vollständig rein erhält.

Das auf diese einfache Weise gewonnene Thebaïn unterscheidet sich in vieler Beziehung von dem Thebaïn, was man bis jetzt unter diesem Namen verstand, so dass hin-

länglich Grund zu einer neuen Untersuchung der Base vorhanden war.

Das Thebaïn krystallisirt in schönen farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallblättern, wenn es sich aus verdünntem heissen Weingeist abscheidet, während es aus starkem Weingeist nicht selten in soliden Prismen erhalten wird. Es besitzt keinen Geschmack; der styptische Geschmack, den man bis jetzt am Thebaïn bemerkt hat, dürfte nur durch eine Verunreinigung der Base veranlasst worden sein.

Bei 193°C. schmilzt es und krystallisirt beim Erkalten. Es ist nicht sublimirbar.

Kalilauge, Ammoniak und Kalk schlagen es aus seinen Salzlösungen in weissen, bald krystallinisch werdenden amorphen Flocken nieder, welche sich in Ammoniak und Kalkmilch etwas lösen. Natronbicarbonat giebt in der Salzlösung einen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag.

Es löst sich leicht in Weingeist, Benzin und Chloroform und ist fast unlöslich in kaltem Wasser. Von Aether bedarf 1 Theil Thebaïn bei 10° C. 140 Theile zur Lösung.

Das Thebaïn ist zwar eine starke Base, insofern seine weingeistige Lösung rothes Lackmuspapier bläut und Schwefelsäure neutralisirt, aber gleichwohl in hohem Grade veränderlich. Lässt man beispielsweise das Chlorhydrat in wässeriger, mit HCl versetzter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur 24 Stunden lang stehen, so kann man sicher sein, dass alsdann der grösste Theil, wenn nicht die ganze Menge, von Thebaïn zersetzt ist. Schon aus der gelben Farbe, welche die ursprünglich farblose Lösung angenommen hat, ist ersichtlich, dass eine Veränderung der Substanz vorgegangen sein muss.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Thebaïn sofort, eben so concentrirte Schwefelsäure, welch' letztere es mit tief rother Farbe löst. Verdünnt man die letztere Lösung mit Wasser und fügt man Ammoniak hinzu, so wird ein amorpher Niederschlag erhalten, der nach einander verschiedene Farben (blau, grün, roth, braun) annimmt. Wurde dagegen zur Lösung der Base verdünnte Schwefelsäure genom-

men, so werden, wenn die Säure im Ueberschuss ist, zwei Zersetzungsproducte, das Thebenin- und Thebaïcinsulfat, erhalten, die mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die rothe Färbung geben.

Das Thebaïn erleidet bis auf 100° erhitzt keinen Verlust, es enthält kein Krystallwasser.

Für die lufttrockene Substanz wurden von 0,2395 Grm. 0,643 CO^2 und 0,146 H^2O erhalten, übereinstimmend mit der von Anderson aufgestellten Formel $C^{19}H^{21}NO^3$, welche

	verlangt		gefunden
C^{19}	228	73,31	73,22
H^{21}	21	6,75	6,77
N	14	4,50	—
O^3	48	15,44	—
	311	100,00.	

Salze des Thebaïns. Anderson giebt an, dass sich das Thebaïn rasch in Säuren löse und damit Salze bilde, die aus der wässerigen Lösung nicht im krystallisirten Zustand zu erhalten seien. Wir haben schon angeführt, wie leicht das Bitartrat krystallisire, und werden im Folgenden noch mit weiteren, sehr hübsch krystallisirenden Thebaïnsalzen bekannt werden.

Saures weinsaures Thebaïn wird durch Auflösen der Base in einem Ueberschuss von Weinsäure in zarten weissen Prismen erhalten, welche sich leicht in heissem Weingeist und kochendem Wasser, aber schwer in kaltem Wasser lösen. Bei 20° C. erfordert 1 Theil Salz 130 Theile Wasser zur Lösung. Seine Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter. Es besteht aus $C^{19}H^{21}NO^3$, $C^4H^6O^6$, H^2O, denn es gaben

0,788 Grm. lufttrockener Substanz bei 130° C. 0,0288 H^2O und überdiess 0,511 Thebaïn*);

0,360 Grm. bei 120° C. 0,0135 H^2O.

*) Bei der Bestimmung des Thebaïns und Papaverins habe ich dieselbe Methode in Anwendung gebracht, deren ich mich zur Bestimmung

	$C^{19}H^{21}NO^3, C^4H^6O^6 + H^2O$	Versuch
Thebaïn	64,92	64,84
H^2O	3,75	3,65 u. 3,75

Neutrales weinsaures Thebaïn wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren Tartrates mit Thebaïn sättigt, das ungebundene Thebaïn mittelst Aether wegnimmt und die Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet. Das Salz hinterbleibt als ein amorpher Rückstand, der sich in Form kleiner farbloser Blättchen von den Gefässwänden loslösen lässt, sich leicht in Wasser und Weingeist löst und neutral reagirt. Dieses Salz eignet sich vortrefflich zur Darstellung anderer krystallisirender Salze.

Unterschwefligsaures Thebaïn, durch Wechselzersetzung von Thebaïntartrat und unterschwefligsaurem Natron erhalten, bildet kleine weisse Prismen, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser und namentlich leicht in heissem Wasser und Weingeist lösen.

Jodwasserstoffsaures Thebaïn, durch Zersetzung mit Jodkaliumsolution erhalten, bildet äusserst zarte, farblose

---

des Chinins, Chinidins und Conchinins bediente. Diese Methode besteht darin, dass man das Alkaloïd aus der wässerigen Salzlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak fällt, den Niederschlag, sobald er krystallinisch geworden ist, auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter bringt und ihn mit kaltem Wasser auswäscht. Filtrat sammt Waschwasser werden auf ein geringes Volumen abgedampft, und da die Lösung hierbei in der Regel sauer wird, dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wäscht man alsdann mit etwas verdünntem Ammoniak und bringt sie in ein kleines Becherglas, das mit einer Glasplatte bedeckt werden kann, verdunstet die Lösung und trocknet den Rückstand sammt dem Filter (mit der Hauptmasse der Base) bei 100°. Bestand Anfangs das Gesammtgewicht aus dem Gewichte des Glasgefässes, des Deckels und dem bei 100° getrockneten Filter, so besteht es jetzt aus diesen Gewichten plus dem Gewichte der betreffenden Base. Die Differenz beider Wägungen ergiebt also die Menge der gesuchten Substanz. Ich führe diese Art der Bestimmung von Basen bloss an, weil Sestini (Zeitschr. anal. Chemie VI, 359) eine Methode zur Bestimmung des Chinins angegeben hat, die meines Erachtens nicht zur Erreichung genauer Resultate geeignet sein kann.

Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Wirkt die Luft auf eine solche, überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung ein, so scheiden sich schön violet gefärbte Prismen ab.

Neutrales oxalsaures Thebaïn, $2C^{19}H^{21}NO^3$, $C^2H^2O^4 + 6H^2O$, wird erhalten, wenn man die Base in weingeistiger Lösung mit Oxalsäure sättigt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt das Salz in weissen, blumenkohlartigen, aus kleinen Prismen bestehenden Massen zurück, die sich bei 10° C. in 9,7 Theilen Wasser und auch sehr leicht in Weingeist lösen, dagegen unlöslich in Aether sind. Beim Erhitzen auf 110° färbt sich das Salz gelblich.

Es gaben:

0,402 Grm. Substanz 0,0485 kohlensauren Kalk;

0,3625 Grm. Substanz bei 110° C. 0,0495 H^2O;

0,4625 Grm. Substanz bei 110° C. 0,0640 H^2O, ferner 0,077 Gyps.

	$2C^{19}H^{21}NO^3, C^2H^2O^4 + 6H^2O$	Versuche	
C^2O^3	8,75	8,81	8,68
$6H^2O$	13,14	13,83	13,65.

Saures oxalsaures Thebaïn stellt man dar, indem man entweder Thebaïn in einem Ueberschusse von Oxalsäure löst, oder zur concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Oxalates 1 Aeq. Oxalsäure bringt. Im letzteren Falle wird es in grossen farblosen Prismen erhalten, welche sich bei 20° C. in 44,5 Theilen Wasser lösen.

Die Analyse dieses Salzes führte zur Formel $C^{19}H^{21}NO^3$, $C^2H^2O^4 + H^2O$.

Es gaben 0,456 Grm. lufttrockner Substanz bei 120° C. 0,0195 H^2O ab, ferner 0,148 Kalksulfat.

	Berechnet	Gefunden
C^2O^3	17,18	17,18
H^2O	4,29	4,27.

Mekonsaures Thebaïn. — Wird in eine erwärmte wässerige Lösung von Mekonsäure Thebaïn eingetragen, so lösen sich zunächst die ersten Partieen der Base auf, bis eine

gesättigte Lösung des Salzes erzielt ist, worauf bei weiterem Zusatz der Base dieselbe sogleich in eine ölige Masse verwandelt wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Mekonat in Krystallen ab. Besser jedoch als in vorbezeichneter Weise stellt man das Salz dar, wenn man 2 Aeq. Thebaïn und 1 Aeq. Mekonsäure zusammen in heissem Weingeist löst und das sich beim Erkalten der Lösung abscheidende Salz aus wenig kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Das mekonsaure Thebaïn bildet farblose, sternförmig gruppirte Prismen, welche sich sehr leicht in heissem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist lösen. In kochendem Wasser löst es sich ziemlich leicht, dagegen bedarf 1 Theil Salz 304 Theile Wasser von 20° C. zur Lösung. Die Lösungen dieses Salzes reagiren neutral.

Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurden nun folgende Resultate erzielt:

I. 0,280 Grm. gaben 0,594 CO^2 und 0,156 H^2O.
II. 0,503 Grm. gaben 0,334 Thebaïn.
0,6025 Grm. gaben bei 120° C. 0,0705 H^2O.
III. 0,552 Grm. gaben bei 120° C. 0,0645 H^2O.
IV. 0,3875 Grm. gaben bei 120° C. 0,0465 H^2O.

Daraus ergiebt sich die Formel zu

$$2\,C^{19}H^{21}NO^3,\ C^7H^4O^7 + 6\,H^2O.$$

	Berechnet		Gefunden I.
C^{45}	540	58,06	57,85
H^{58}	58	6,23	6,19
N^2	28	3,00	—
O^{19}	304	32,71	—
	930	100,00.	

		II.	III.	IV.
$6H^2O$	11,61	11,70	11,68	12,00
2 Thebaïn	66,88	66,40	—	—

Chromsaures Thebaïn krystallisirt in kleinen gelben Prismen, die sich sehr leicht zersetzen und desshalb schwer rein zu erhalten sind.

Salzsaures Thebaïn, $C^{19}H^{21}NO^{3}$, HCl + $H^{2}O$. — Thebaïn wird mit kochendem Wasser übergossen und hierzu verdünnte Salzsäure gebracht, bis sich fast Alles gelöst hat. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das salzsaure Thebaïn in grossen rhombischen Prismen ab, welche aber stets gelb gefärbt, auch durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Weingeist nicht farblos zu erhalten sind. Man erhält aber das Salz in farblosen Krystallen, wenn man die weingeistige Lösung der Base mit Salzsäure neutralisirt.

Das salzsaure Thebaïn reagirt neutral und löst sich bei 10° C. in 15,8 Theilen Wasser. Seine Lösung wird allmälig gelb, namentlich beim Kochen; sie erstarrt auf Zusatz von Weinsäure in Folge des sich abscheidenden Bitartrats gelatinös.

Das lufttrockene Salz wurde mit folgendem Resultat analysirt:

0,498 Grm. gaben bei 100° C. 0,0235 $H^{2}O$, ferner 0,191 AgCl.

0,900 Grm. gaben 0,862 Thebaïn.

	$C^{19}H^{21}NO^{3}$, HCl + $H^{2}O$	Versuch
Thebaïn	85,08	84,67
Cl	9,71	9,46
$H^{2}O$	4,73	4,73

Für die bei 100° getrocknete Substanz ergiebt sich also die Formel $C^{19}H^{21}NO^{3}$, HCl, und nicht $C^{19}H^{21}NO^{3}$, HCl + $H^{2}O$, wie Anderson glaubte gefunden zu haben. Einer ähnlichen Differenz unserer Resultate begnen wir beim

Platinsalz. — Man erhält dasselbe, wenn man die heisse wässerige Lösung des salzsauren Thebaïns mit Platinlösung vermischt, wobei ein gelber amorpher Niederschlag entsteht, der sich bald in hübsche orangefarbene Prismen umsetzt. Dieses Salz enthält Krystallwasser, welches es bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator fast vollständig entlässt. Bei 100° wird es dagegen leicht wasserfrei erhalten.

Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurden erhalten von:

I. 0,274 Grm. bei 100° C. 0,019 H^2O und beim Verbrennen 0,048 Pt.

II. 0,3595 Grm. bei 100° C. 0,0255 H^2O und 0,064 Pt.

III. 0,414 Grm. 0,0745 Pt.

IV. 0,3705 Grm. bei 100°C. 0,0265 H^2O und 0,0655 Pt.

		Versuche			
	$C^{19}H^{21}NO^3,HCl + PtCl^2 + 2H^2O$	I.	II.	III.	IV.
Pt	17,84	17,52	17,80	17,99	17,68
$2H^2O$	6,51	6,93	7,09	—	7,15.

Für das bei 100° getrocknete Salz $C^{19}H^{21}NO^3$, HCl + $PtCl^2$ werden

	verlangt	es fanden Hesse			Anderson		
Pt	19,08	18,82	19,16	19,04	18,43	18,72	18,98

Anderson leitet nun für das bei 100° getrocknete Platinsalz eine Formel ab, nach welcher es noch H^2O enthalten müsste. Ich habe das Salz bis auf 150° erhitzt und habe kein Wasser erhalten können, und vermuthe daher, dass Anderson ein eben so unreines Präparat zur Darstellung des Platinsalzes verwendete, wie zur Darstellung des Chlorhydrates.

Thebenin.

Wenn man die wässerige Lösung des salzsauren Thebaïns mit etwas Salzsäure vermischt, so erzeugt concentrirte Schwefelsäure in dieser Lösung noch eine tiefrothe Färbung wie mit dem reinen Thebaïn. Wird aber die Lösung nur einmal aufgekocht, so tritt eine blaue Färbung auf Zusatz von Schwefelsäure ein. Unterbricht man die Reaction, sobald eben diese blaue Farbe erzielt wird, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung bald glänzende Krystallblätter ab, die aus der salzsauren Verbindung einer Base bestehen, welche ich Thebenin nenne. Am Besten gelingt die Darstellung dieses Salzes, wenn man 10 Grm. Thebaïn mit 200 Grm. Salzsäure von 1,04 spec. Gewicht in einer Kochflasche bis zum Kochen erhitzt und, sobald die ersten Dampfblasen auf der Oberfläche der Lösung erscheinen, den Kolben vom Feuer

nimmt und die Lösung durch Eingiessen eines gleichen Volumens kalten Wassers erkaltet. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche man nach etwa zwei Tagen sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und wieder in mit Essigsäure angesäuertem kochenden Wasser löst, worauf beim Erkalten der Lösung das salzsaure Thebenin in schönen Krystallen anschiesst. In der Regel ist das Salz noch gelb gefärbt, aber durch Umkrystallisiren aus kochendem, mit Essigsäure angesäuerten Wasser lässt es sich sehr leicht farblos erhalten.

Das salzsaure Thebenin bildet grosse, farblose, bitterschmeckende Krystallblätter, welche sich sehr leicht in kochendem Wasser und Weingeist, aber nur schwer (in etwa 100 Theilen) in kaltem Wasser lösen. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von salpetriger Säure mit orangerother Farbe auf. Beim Vermischen dieser Lösung mit kaltem Wasser entsteht ein gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag, welcher sich nicht in Aether, leicht dagegen in Ammoniak löst. Die letztere Lösung ist ganz schwarz.

Das salzsaure Thebenin scheint nach Versuchen, die ich an Kaninchen ausführte, nicht giftig zu sein, während das salzsaure Thebaïn bekanntlich zu den stärksten Giften zählt, welche die organische Chemie aufweist.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Formel $C^{19}H^{21}NO^3$, HCl + 3 H^2O. Es lieferten nemlich:

0,350 Grm. Substanz 0,122 AgCl;

0,3565 Grm. Substanz bei 120° C. 0,0485 H^2O;

0,231 Grm. Substanz 0,4755 CO^2 und 0,1445 H^2O.

	$C^{19}H^{21}NO^3$, HCl + 3 H^2O		Versuch
C^{19}	228	56,78	56,14
H^{28}	28	6,97	6,95
N	14	3,48	—
Cl	35,5	8,85	8,62
O^6	96	25,93	—
	401,5	100,00	
3 H^2O	54	13,47	13,61.

Platinsalz. — Beim Vermischen der Lösung des salzsauren Thebenins mit Platinsolution entsteht ein bräunlichgelber amorpher Niederschlag, der sich in der Lösung bald dunkler färbt und sich schliesslich in eine grünlich-braune Masse verwandelt.

Quecksilbersalz. — Die heisse wässerige Lösung des Thebeninchlorhydrates scheidet auf Zusatz von Sublimatlösung das Doppelsalz in sehr langen farblosen Prismen ab, welche meist fächerförmig an einander gelagert sind, so dass diese Aggregate wie Blätter erscheinen. Es enthält Krystallwasser, das es im Exsiccator fast vollständig abgiebt. Wird das lufttrockene Salz plötzlich einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so entweicht das Krystallwasser so schnell, dass bei der Dampfbildung ein nicht unerheblicher Theil des Salzes umhergeschleudert wird. In trockener Luft verwittert das Salz allmälig.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz erst bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, später im Luftbad bei 100° getrocknet. Es wurden erhalten von:

0,3995 Grm. Substanz 0,0145 H^2O und 0,232 AgCl;

0,4155 Grm. Substanz 0,0135 H^2O und 0,097 Hg^2S.

	$C^{19}H^{21}NO^3, HCl + HgCl + H^2O$	Versuch
Hg	19,96	20,12
Cl	14,17	14,36
H^2O	3,59	3,62 u. 3,25

Rhodanwasserstoffsaures Thebenin scheidet sich auf Zusatz von Rhodankalium zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates als ein weisses, glänzendes Krystallpulver ab, das sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

Schwefelsaures Thebenin wurde schon von Anderson bemerkt, als er Thebaïn mit Schwefelsäure von 1,300 spec. Gewicht erwärmte. Auf diese Weise lässt es sich jedoch nicht ganz rein gewinnen.

Rein wird das Salz nur erhalten, wenn die wässerige Lösung des salzsauren Thebenins mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, wobei sich das Sulfat als ein weisses, aus Prismen bestehendes Krystallpulver abscheidet. War die

Lösung erwärmt, so wird das Sulfat in runden Blättchen erhalten, die in der Regel schwefelgelb gefärbt sind.

Das schwefelsaure Thebenin löst sich nur spärlich in kochendem Wasser und ist ganz unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2\,C^{19}H^{21}NO^{3}, SH^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O$.

I. 0,368 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0182 $H^{2}O$.

II. 0,3725 Grm. gaben 0,0165 $H^{2}O$.

III. 0,398 Grm. gaben 0,0170 $H^{2}O$, ferner 0,124 $SBa^{2}O^{4}$.

	$2C^{19}H^{21}NO^{3}, SH^{2}O^{4} + 2H^{2}O$	Versuche I.	II.	III.
$2\,H^{2}O$	4,76	4,94	4,45	4,27
SO^{3}	10,58	—	—	10,69.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,280 Grm. gaben 0,6515 CO^{2} und 0,154 $H^{2}O$.

0,601 Grm. gaben 0,02321 N.

0,6265 Grm. gaben 0,209 $SBa^{2}O^{4}$.

	$2C^{19}H^{21}NO^{3}, SH^{2}O^{4}$		Versuch
C^{38}	456	63,33	63,45
H^{44}	44	6,11	6,11
N^{2}	28	3,88	3,86
S	32	4,44	4,58
O^{10}	160	22,34	—
	720	100,00.	

Oxalsaures Thebenin. — Oxalsäure schlägt die Base aus der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Thebenins vollständig nieder. War die Lösung concentrirt, so ist der Niederschlag nur krystallinisch; war sie aber verdünnt, so erhält man das Salz in sehr grossen farblosen atlasglänzenden Krystallblättern. Das Oxalat löst sich etwas in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten der sauer reagirenden Lösung in sternförmig gruppirten Prismen ab. In Weingeist ist es vollkommen unlöslich. Es enthält Krystallwasser, wovon es an trockener Luft einen geringen Theil entlässt.

0,230 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0110 H^2O.

0,245 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0100 H^2O und ausserdem 0,0795 SCa^2O^4.

Daraus ergiebt sich die Formel $C^{19}H^{21}NO^3$, $C^2H^2O^4$ + H^2O, welche

	verlangt	gefunden	
H^2O	4,29	4,78	4,08
C^2O^3	17,20	—	17,18.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

0,214 Grm. Substanz gaben 0,482 CO^2 und 0,106 H^2O.

	$C^{19}H^{21}NO^3$, $C^2H^2O^4$		Versuch
C^{21}	252	62,84	62,70
H^{23}	23	5,73	5,50
N	14	3,49	—
O^7	112	27,90	—
	401	100,00.	

Thebenin. — Die freie Base wird aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes durch neutrales schwefligsaures Natron als ein weisser flockiger Niederschlag abgeschieden.

Das Thebenin ist vollkommen amorph, löst sich nicht in Aether und Benzin und schwer in kochendem Weingeist. Von Ammoniak wird es ebenfalls nicht gelöst; dagegen nimmt es Aetzkalilauge rasch auf, aus welcher Lösung es durch Salmiak oder Säuren wieder abgeschieden werden kann. Es neutralisirt Salzsäure und Schwefelsäure. Sauerstoff wird von dem Thebenin sehr rasch absorbirt, namentlich wenn es in Berührung mit basischen Substanzen ist. Daher kommt es denn auch, dass man die Base aus ihren Salzen durch Ammoniak, Soda, Baryt und selbst kohlensauren Baryt bei Luftzutritt nicht farblos erhält. Kalilauge löst die Base, wie angeführt wurde, lehr leicht; diese Lösung färbt sich an der Luft sehr bald dunkelbraun und enthält dann eine humusartige, wie es scheint basische Substanz.

Das Thebenin ist dagegen in Verbindung mit Säuren etwas beständiger, aber gleichwohl so wenig stabil, dass, wenn z. B. sein salzsaures Salz mit etwas Salzsäure versetzt auf 100⁰ erhitzt wird, es sich im Verlaufe weniger Minuten in Thebaïcin verwandelt.

Charakteristisch ist für das Thebenin sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, indem dieselbe das Thebenin oder seine Salze mit prachtvoll blauer Farbe löst. Zusatz von Wasser entfärbt die blaue Lösung, während ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur entfärbten Lösung die blaue Farbe wieder herstellt.

Thebaïcin.

Das Thebaïn sowohl wie das Thebenin verwandelt sich unter dem Einflusse starker Säuren, namentlich von Salzsäure, beim Kochen im Verlaufe weniger Minuten in Thebaïcin, ohne dass irgendwie eine andere Substanz in namhafter Menge bei dieser Zersetzung gebildet würde. Ammoniak erzeugt in dieser Lösung einen gelben amorphen Niederschlag von Thebaïcin.

Das Thebaïcin ist unlöslich in Aether, Benzin, Wasser und Ammoniak und löst sich schwer in heissem Weingeist, aus welchem es sich beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Von Kalilauge wird es leicht gelöst; doch absorbirt diese Lösung an der Luft sehr rasch Sauerstoff und wird braun, wie denn auch das Thebaïcin für sich sehr empfindlich gegen Sauerstoff ist. Mit concentrirter Salpetersäure giebt das Thebaïcin eine dunkelrothe, mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Lösung. Von den Salzen der Base wurden folgende dargestellt:

Schwefelsaures Thebaïcin. — Dasselbe ist amorph, harzartig und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Schwefelsäure gefällt.

Salzsaures Thebaïcin. — Dieses Salz lässt sich aus seiner wässerigen Lösung mittelst Salzsäure oder Kochsalz abscheiden und ist ebenfalls amorph und harzartig.

Salzsaures Thebaïcin-Quecksilberchlorid ist ein weisser, amorpher, flockiger Niederschlag.

Von der Analyse dieser Substanzen habe ich abgesehen, weil dieselbe kein sicheres Resultat erwarten liess. Indess sind die Beziehungen dieser Base zum Thebenin resp. Thebaïn so nahe, dass man nicht wohl einen Irrthum begeht, wenn man das Thebaïcin als isomer zum Thebenin betrachtet.

Papaverin.

Auch dieser von Merck entdeckten und besonders von Anderson untersuchten Opiumbase begegnen wir bei der Untersuchung des ätherischen Extractes. Dieselbe findet sich in dem S. 2 mit N bezeichneten Niederschlage vor, aus welchem man sie direct abscheiden kann, wenn man denselben in einem Ueberschusse von Oxalsäure löst, worauf nach einiger Zeit das oxalsaure Salz krystallisirt. Indess ziehe ich es vor, den Niederschlag erst in Essigsäure zu lösen, das Thebaïn aus dieser Lösung mittelst Weinsäure wegzunehmen, die Mutterlauge des Tartrates mit Ammoniak zu fällen und den harzigen Niederschlag mit geringen Mengen Weingeist zu behandeln, wobei sich derselbe allmälig in Krystalle umsetzt, während eine amorphe Base in die Lösung übergeht. Diese Krystalle werden in einem Ueberschusse von Oxalsäure gelöst und das sich nach einiger Zeit abscheidende Salz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Es ist dann als rein zu betrachten, wenn es sich im trockenen Zustande farblos in concentrirter Schwefelsäure löst. Hat man also diesen Punkt erreicht, was in der Regel erst nach öfterem Umkrystallisiren geschieht, so wird die Oxalsäure aus der Lösung des Salzes in heissem Wasser mittelst Chlorcalcium weggenommen, die Base mit Ammoniak gefällt und dieselbe durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist rein erhalten.

Das Papaverin krystallisirt in farblosen zarten Prismen, welche geschmacklos sind und deren Lösung keine Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier hat. Es löst sich leicht in heissem Weingeist, in Chloroform und Aceton, schwer in kal-

tem Weingeist und in Aether. Von letzterem erfordert bei 10° C. 1 Theil Alkaloïd 258 Theile zur Lösung. Benzin löst es ziemlich leicht, namentlich in der Wärme, und scheidet es in Prismen wieder ab.

Das Alkaloïd schmilzt bei 147° C. zu einer farblosen Masse, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Höher erhitzt färbt es sich röthlich und wird schliesslich zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Papaverin farblos; findet jedoch erhebliche Erwärmung hierbei statt, so kann eine schwach violette Färbung der Lösung eintreten. Wird die Lösung erhitzt, so färbt sie sich eben so dunkelviolet wie eine ähnliche Lösung von Codamin oder Laudanin. Papaverin, das man einer Reinigung mittelst Oxalsäure nicht unterworfen hat, löst sich dagegen in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe.

Das Papaverin löst sich in Essigsäure auf, ohne dieselbe zu neutralisiren. Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung und endlich Abscheidung des Chlorhydrates resp. Sulfates und Nitrates. Kochsalz und Chlorcalcium wirken in ähnlicher Weise wie vorgenannte Säuren, nur wird das salzsaure Papaverin abgeschieden, während salpetersaures Natron die Abscheidung des salpetersauren Papaverins veranlasst. Bei einiger Verdünnung der essigsauren Lösung lassen sich auf diese Weise das salzsaure und salpetersaure Salz der Base in hübschen Krystallen erhalten. Kali und Ammoniak bewirken in der essigsauren Lösung eine harzige Fällung, welche bald krystallinisch wird und unlöslich im Fällungsmittel ist.

Das Papaverin enthält kein Krystallwasser. Bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Daten:

I. 0,435 Grm. gaben 0,01856 N.
0,2905 Grm. gaben 0,765 CO^2 und 0,1575 H^2O.
II. 0,582 Grm. gaben 1,5305 CO^2 und 0,3175 H^2O.
III. 0,266 Grm. gaben 0,7005 CO^2 und 0,143 H^2O.

Daraus ergiebt sich nun die Formel $C^{21}H^{21}NO^{4}$, während Merck und Anderson aus ihren Analysen der allerdings unreinen Substanz die Formel $C^{20}H^{21}NO^{4}$ ableiten.

Zur Vergleichung stelle ich sämmtliche Resultate zusammen:

	$C^{21}H^{21}NO^{4}$	$C^{20}H^{21}NO^{4}$	Hesse			Merck			Anderson		
C	71,79	70,79	71,81	71,72	71,82	70,68	70,47	70,62	70,71	70,60	70,58
H	5,98	6,20	6,02	6,06	5,97	6,65	6,32	6,65	6,29	6,46	6,46
N	3,99	4,14	4,26	—	—	4,75	—	—	4,40	3,96*)	—
O	18,24	18,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,00.									

Salze des Papaverins. — Von den Salzen des Papaverins wurden bis jetzt das salzsaure, salpetersaure und chlorplatinsaure Salz von Merck, das jodwasserstoffsaure Salz von How und endlich das Platinsalz wiederholt von Anderson untersucht. Angesichts der Differenz unserer Resultate bedurfte diese Untersuchung einer Revision, zumal da die meisten Resultate dieser Chemiker zu der alten Formel der Base führen.

Ich kann nicht umhin, zu bemerken, dass die von mir untersuchten Salze des Papaverins sich in concentrirter Schwefelsäure ohne die bekannte blaue Farbe lösten.

Salzsaures Papaverin stellt man in der Weise dar, dass man die alkoholische heisse Lösung mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, wobei es sich in grossen wasserfreien Prismen abscheidet. Es bedarf zu seiner Lösung bei 18° C. das 37,3fache Gewicht Wasser. Seine Lösung reagirt sauer.

1,04 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3915 AgCl.

	$C^{21}H^{21}NO^{4}$, HCl	Versuch
Cl	9,16	9,31 pC.

*) Anderson glaubt bemerkt zu haben, dass das durch Ammoniak gefällte Papaverin etwas Ammoniak zurückhalte, während das durch Kali gefällte Alkaloïd die rechte Menge N enthalte. Die zweite N-Bestimmung führte daher Anderson mit durch Kali gefälltem Papaverin aus.

Chlorplatinsaures Papaverin. — Die heisse wässerige Lösung des Chlorhydrates liefert mit Platinsolution einen dunkelgelben Niederschlag, welcher aus hübschen Prismen besteht, die nach dem Trocknen an der Luft Seideglanz besitzen.

I. 0,379 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,012 H^2O, ferner beim Verbrennen 0,065 Pt.

II. 0,459 Grm. gaben 0,0155 H^2O und 0,079 Pt.

III. 0,791 Grm. gaben 0,027 H^2O.

	$C^{21}H^{21}NO^4, HCl + PtCl^2 + H^2O$	Versuch I.	II.	III.
Pt	17,15	17,15	17,21	—
H^2O	3,13	3,16	3,37	3,41

Für das wasserfreie Salz ergeben sich nach der Formel:

$C^{21}H^{21}NO^4, HCl + PtCl^2$	17,71 pC. Pt
$C^{20}H^{21}NO^4, HCl + PtCl^2$	18,10 „ „

Es fanden

Merck			Anderson	Hesse	
17,77	17,76	17,88	17,82	17,71	17,81.

Diese Zahlen führen also durchgehends zur Formel mit C^{21}.

Salzsaures Papaverin-Quecksilberchlorid wird auf entsprechende Weise wie das vorstehende Salz erhalten und krystallisirt in rhombischen, farblosen, wasserfreien Blättchen.

0,6435 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,145 Hg^2S und 0,3445 AgCl.

	$C^{21}H^{21}NO^4, HCl + HgCl$	Versuch
Hg	19,14	19,42 pC.
Cl^2	13,57	13,24 „

Jodwasserstoffsaures Papaverin-Quecksilberjodid wird erhalten, wenn man die essigsaure erwärmte Lösung der Base mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid in Jodkaliumsolution vermischt. Es bildet blätterige farblose Krystalle, die sich leicht in heissem Weingeist lösen und sich daraus beim Erkalten in der früheren Form wieder abscheiden.

Rhodanwasserstoffsaures Papaverin wird beim Vermischen der salzsauren, mit etwas Essigsäure versetzten Lösung des Papaverins mit Rhodankaliumsolution in dünnen farblosen Prismen erhalten. Dieses schöne Salz löst sich sehr leicht in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und eignet sich ganz besonders zur Reinigung der Base. Es enthält kein Krystallwasser.

Salpetersaures Papaverin scheidet sich in grossen wasserfreien Prismen aus, wenn man die essigsaure Lösung des Papaverins mit salpetersaurem Natron oder auch bloss mit Salpetersäure vermischt. Ist die Lösung zu concentrirt, so wird es leicht als eine amorphe harzige Masse erhalten, die erst nach längerer Zeit krystallisirt.

Ein Ueberschuss von Salpetersäure wirkt nur dann verändernd auf die Base ein, wenn derselbe erheblich ist.

Saures weinsaures Papaverin lässt sich in zarten farblosen Prismen erhalten, welche sich in Weingeist und Wasser äusserst leicht lösen. Es krystallisirt sehr schwer und ermöglicht somit die Trennung des Papaverins vom Thebaïn.

Saures oxalsaures Papaverin. — Die Base wird mit dem gleichen Aequivalent Oxalsäure in der erforderlichen Menge heissen Wassers gelöst, worauf sich beim Erkalten der Lösung das Salz in weissen Prismen abscheidet. Es löst sich schwer in kaltem Weingeist, dagegen leicht in kochendem Weingeist. Ganz ähnlich verhält es sich auch zu Wasser, von welchem es z. B. bei 10° C. das 388fache Gewicht zur Lösung erfordert. Dieses Verhalten gestattet die Trennung der Base vom Narkotin, welches mit Oxalsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz bildet.

Oxalsäure fällt das Papaverinoxalat vollständig aus seinen Lösungen, welche sauer reagiren und schwach bitter schmecken. Das Salz ist nach $C^{21}H^{21}NO^4, C^2H^2O^4$ zusammengesetzt, enthält also kein Krystallwasser.

0,4765 Grm. Substanz gaben 0,377 Papaverin.

1,2000 Grm. Substanz gaben 0,3695 SCa^2O^4.

	$C^{21}H^{21}NO^4, C^2H^2O^4$	Versuch
Papaverin	79,59	79,12
$C^2H^2O^4$	20,41	20,36
	100,00	99,48.

Saures mekonsaures Papaverin wird erhalten, wenn man gleiche Aequivalente der Base und Säure in kochendem Weingeist löst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Prismen ab, welche man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. Es bildet kleine farblose Prismen, die sich schwer in Weingeist und besonders schwierig in kochendem Wasser lösen. Ammoniak verwandelt die Krystalle in Oeltröpfchen, indem es die Säure löst und die Base amorph abscheidet. Bei 100° werden die Krystalle matt und verlieren chemisch gebundenes Wasser.

Es gaben 0,2955 Grm. lufttrockene Substanz bei 100° C. 0,0115 H^2O.

0,2080 Grm. Substanz 0,007 H^2O.

	$C^{21}H^{21}NO^4, C^7H^4O^7 + H^2O$	Versuche	
H^2O	3,16 pC.	3,89	3,36.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen ein Resultat, das zur Formel $C^{21}H^{21}NO^4, C^7H^4O^7$ passt.

Es gaben nemlich 0,259 Grm. Substanz 0,577 CO^2 und 0,107 H^2O.

	$C^{21}H^{21}NO^4, C^7H^4O^7$		Versuch
C^{28}	336	60,98	60,76
H^{25}	25	4,53	4,58
N	14	2,54	—
O^{11}	176	13,95	
	551	100,00.	

Am Schluss dieser Untersuchung angelangt, muss ich bemerken, dass mehre Stoffe, so namentlich die Baxe x, lediglich aus dem Grunde unberührt geblieben sind, weil die Beschaffenheit derselben nicht der Art war, dass zuverlässige

Resultate erwartet werden konnten. Dazu kommt noch, dass diese Stoffe, und selbst das Mekonidin, Laudanin, Codamin und Lanthopin mit inbegriffen, nur in sehr geringer Menge im Opium enthalten sind. Um Anhaltspunkte bezüglich der Mengen einiger dieser Stoffe zu haben, führe ich an, dass in einem türkischen Opium, welches 8,3 pC. Morphin enthielt, nur 0,0058 pC. Lanthopin, 0,0052 pC. Laudanin und 0,0033 pC. Codamin enthalten waren. Zwar ist es nicht unwahrscheinlich, dass von Laudanin und Codamin nicht die ganze im Opium enthaltene Menge erhalten werden konnte, welche jedoch nicht erheblich grösser sein kann, als obige Zahlen besagen.

Das Codamin und Laudanin sind ganz besonders dadurch interessant, dass sie mit den wichtigsten Opiumalkaloïden, dem Morphin und Codeïn, in eine Reihe gehören, deren Glieder sich von einander durch x CH^2 unterscheiden. Diese Reihe beginnt zur Zeit mit dem Morphin und schliesst mit dem Laudanin ab:

Morphin = $C^{17}H^{19}NO^3$
Codeïn = $C^{18}H^{21}NO^3$
Codamin = $C^{19}H^{23}NO^3$
Laudanin = $C^{20}H^{25}NO^3$.

Als Seitenglieder dieser Reihe haben wir bis jetzt nur das Pseudomorphin $C^{17}H^{19}NO^4$ und das aus dem Morphin und Codeïn mittelst Salzsäure darstellbare Apomorphin $C^{17}H^{17}NO^2$ anzusehen.

Eine zweite Gruppe homologer Opiumbasen umfasst das Papaverin und Lanthopin:

Papaverin = $C^{21}H^{21}NO^4$
Lanthopin = $C^{23}H^{25}NO^4$,

an welche sich noch andere Basen reihen, so das Cryptopin $C^{23}H^{25}NO^5$*), so mit grosser Wahrscheinlichkeit das Narceïn

*) Es wird (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1867, S. 525) irrthümlich angegeben, dass sich das Cryptopin in Aetzkali löse. Dieses Alkaloïd ist aber (nach eigenen Versuchen) vollkommen unlöslich in Kalilauge und daher eben so wenig mit Pseudomorphin als mit Lanthopin zu verwechseln. Die Auflösung des Cryptopins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen dunkelgrün.

$C^{23}H^{29}NO^{9}$, ferner das Rhoeadin und Rhoeagenin $C^{21}H^{21}NO^{6}$. Danach lässt sich das Rhoeagenin, dessen Salze den entsprechenden Salzen des Papaverins in vielen Stücken gleichen, als Dioxypapaverin und das Cryptopin als Oxylanthopin ansehen:

$$C^{21}H^{21}NO^{4} + O^{2} = C^{21}H^{21}NO^{6}$$

Papaverin Rhoeagenin.

$$C^{23}H^{25}NO^{4} + O = C^{23}H^{25}NO^{5}$$

Lanthopin Cryptopin.

Ein Zwischenglied von Papaverin und Lanthopin konnte bis jetzt im Opium nicht aufgefunden werden, vielleicht weil dasselbe, welches nach $C^{22}H^{23}NO^{4}$ zusammengesetzt sein müsste, in Folge des der Pflanze eigenen Lebensprocesses sogleich weiter in das Narkotin $C^{22}H^{23}NO^{7}$ verwandelt wird. Ob nun auch das Mekonidin in naher Beziehung zur Papaveringruppe, insbesondere zum Papaverin selbst steht, ist weder aus seiner Formel, noch aus seinem Verhalten ersichtlich. Das Mekonidin enthält 2 H mehr als das Papaverin; vielleicht verwandeln sich beide Basen in einander, je nachdem eine Oxydation oder Reduction in der Pflanze statt hat. Uebrigens ist das Mekonidin homolog zu dem Alkaloïd einer anderen Papaveracee, nämlich zu dem Sanguinarin $C^{18}H^{17}NO^{4}$, das seinerseits mit dem Chelerythrin identisch sein soll.

Ueber Agoniada und Agoniadin;

von Dr. Theodor Peckolt, Apotheker in Rio de Janeiro.

Die Stammpflanze der Agoniada ist Plumeria lancifolia β major Müll. Arg., Familie der Apocyneen IV. Tribus, Plumerieae. Die Glieder dieser Familie sind fast nur in den tropischen Theilen der Welt vertreten, meistentheils Bäume oder Sträucher, zeichnen sich durch ein steifes ledriges Laub aus, viele sind mit schönen grossen in verschiedenen Farben prangenden Blumen geschmückt. Blätter in Wirteln, selten zerstreut, einfach, ungetheilt, ganzrandig.

Blüthen: Zwitter, selten einzeln, meist in verschiedenen Blüthenständen. Frucht: Schlauchfrucht, Beere, Steinbeere oder Kapsel. Samen zuweilen mit Haarschopf, mit fleischigem oder hornartigem gewöhnlich geringen Eiweiss.

Die Mehrzahl derselben liefern Milchsaft, welcher bei der grösseren Menge arzneiliche oder technische Anwendung findet, bei wenigen als Nahrungsmittel benutzt wird.

Urceola elastica, Vahea gummifera, Faterna elastica, Camararia latifolia und C. lucida liefern das nützliche Kautschuk; Tabernaemontana utilis, das Hya-Hya der Eingebornen Guiana's, liefert eine wohlschmeckende rahmartige Milch, wohingegen die Milch der T. persicariaefolia ein scharfes ätzendes Gift giebt. T. dichotoma, der Evaapfel, gilt nach den Glauben der Eingebornen Malabar's als Baum des Erkenntnisses.

Viele derselben haben eine stark bitterschmeckende Rinde, welche gegen Hautaffectionen und syphilitische Krankheiten und hier auch noch gegen intermittirende Fieber benutzt werden, wo in letzterer Heilwirkung besonders die Rinde von Geissospermum Vellosii in grossem Rufe steht.

Andere erzeugen wohlschmeckende Früchte. Die Samen einiger sind giftig, andere ölig und unschädlich, so dass die ganze Familie eine Menge von Anwendungen zu nützlichen und schädlichen Zwecken liefert, welche nur im Laufe der Zeit ihre wirkliche Bestimmung erhalten werden.

Seitdem ich in Brasilien bin, ist Plumeria lancifolia der erste Repräsentant dieser Gruppe, welchen ich einer Analyse unterworfen habe, obwohl sämmtliche Glieder der Familie dieser Arbeit werth sind. Ich habe zuerst zur Agoniada gegriffen, indem dieselbe nicht allein beim Volke, sondern auch beim ärztlichen Publikum einen sehr grossen Ruf geniesst, welchen ich theilweise durch 17jährige Erfahrung bestätigen kann, doch nicht als ein solches Universalspecificum, wie viele von der tropischen Sonne exaltirte Köpfe rühmen.

Ausser Plumeria lancifolia sind in den nördlichen Provinzen noch P. phagadaenica, der Sabuu-iga der Indianer, deren Milchsaft innerlich gegen Helminthiasis, äusserlich gegen

Psoriasis und Warzen, P. drastica, Tiborna der Brasilianer, von welchen die Rinde gegen Wechselfieber und Gelbsucht, schliesslich der Milchsaft von P. bicolor, der gegen Leberkrankheiten angewendet wird.

Die hier im District von Cantagallo wachsende Agoniada ist die Plumeria lancifolia var. β major Müll. Arg. Ich habe dieses hübsche Bäumchen meistentheils nur von 10 bis 12 Fuss Höhe gesehen, selten ein Urwaldexemplar, welches bis 20 Fuss Höhe erreichte. Blüht im Monat December, wächst in der Gegend Cantagallos sehr häufig und liebt vorzugsweise trockenen selbst sterilen Boden, desshalb sehr oft in der Nachbarschaft von Buena hexandra und besonders der so furchtbar wuchernden, Terrain erobernden Samumbaia, Pteris caudata, doch trotz des schlechten Bodens von Milchsaft trotzend. Man findet das Bäumchen auf den westlichen Abhängen des Orgelgebirges und geht zum Gebirge bis zu einer Höhe von 1000 engl. Fuss hinauf, wo dann eine andere Plumeria die Stelle einnimmt; auf der nördlichen Seite des Orgelgebirges nach Rio zu und den Niederungen von Rio de Janeiro habe ich den Baum nie gesehen; doch wäre dieser Baum auf dem sterilen und unbenutzten Terrain der Tropen mit grösster Leichtigkeit zu cultiviren.

Anwendung der Agoniada.

Die Blätter werden als ein ausgezeichnetes Emmenagogum nicht allein als Hausmittel, sondern auch von vielen hiesigen Aerzten angewendet; man giebt einen Thee von 2 — 3 Drachmen trockenen Blättern zu 4 Unzen Colatur, auf zwei bis dreimal täglich getrunken. Als gelindes Drasticum habe ich oft Erfolg beobachtet; die Wirksamkeit ist wohl einem Harze und bitteren Extractivstoffe zuzuschreiben, welche ich daraus erhalten habe, eine krystallinische Substanz konnte ich nicht herstellen. Ich bereite aus den Blättern ein spirituöses Extract, welches in der Dosis von 1 Gran dreimal täglich genommen wird. Die Brasilianer benutzen fast nur den Thee, selten das wässerige Extract in der Dosis von $\frac{1}{2}$ bis 1 Gran. Ferner haben die Blätter noch den Ruf als

Heilmittel gegen Unregelmässigkeit und zurückgetretene Lochien, zur Kur des Fluor albus, sowie gegen alle Krankheiten des weiblichen Geschlechtssystems.

Die Rinde, welcher ich besonders grosse Wirksamkeit beilege, hat keinen so grossen Ruf als die Blätter, wird aber auch gegen verschiedene Krankheiten benutzt, besonders als Heilmittel gegen intermittirende Fieber.

Die hartnäckigen Wechselfieber der Sumpfgegenden, die sogenannten Maleitas, werden von dieser Arznei bekämpft, besonders wenn das Chinin nicht mehr die gewünschte Wirkung hervorbringt; man nimmt 3 bis 4 Unzen Rinde und kocht mit 24 Unzen Wasser zur Hälfte ein; beim Anfalle des Fiebers wird die Hälfte und nach dem Anfalle die andere Hälfte getrunken. Gegen Helminthiasis wird das Rindenpulver 24 Stunden mit kaltem Wasser macerirt und der Auszug Theelöffelweise gegeben.

Als Emmenagogum habe ich noch nie ein Arzneimittel von besserer und schnellerer Wirksamkeit gefunden; das spirituöse Extract 6 Gran täglich.

Die Agoniadarinde.

Die an wirksamen Bestandtheilen, besonders an Agoniadin reichste ist die im Monat März bis Mai gesammelte Rinde; dieselbe muss von jungen Bäumen oder den dickeren Zweigen der älteren Bäume gesammelt werden. Die wirksamste von jungen Bäumen gesammelte Rinde ist 4 MMtr. dick. Die äussere Bedeckung der Bastschicht ist $1\,^3/_4$ MMtr. dick, löst sich selbst im frischen Zustande sehr leicht ab, durch Trocknen meistentheils abfallend, von hellbrauner Farbe, aussen gewöhnlich so mit weiss- und grünlichgrauen Flechten überzogen, dass dieselbe ein grünlich weiss marmorirtes Ansehen erhält, unregelmässig rissig und blättrig. Der Rindenkörper ist fahlgelb, zähe, $2\,^1/_2$ MMtr. dick, beim Trocknen sehr fest werdend, von Milchsaft strotzend, welcher bei der frischen Rinde beim geringsten Druck auf der Schnittfläche herausquillt; mit der Bastschicht innig verbunden, dass dieser feine kaum $^1/_4$ MMtr. dicke Bast nicht davon zu trennen;

derselbe ist leicht zerreissbar, hat immer ein glänzendes firnissartiges Ansehen von gelblicher Farbe. Die Rinde ist geruchlos, von stark bitterm etwas styptischen Geschmacke.

Eine Portion von 2250 Grm. gestossener trockener Rinde wurde mit Weingeist von 80 Vol. Proc. siedend extrahirt, heiss filtrirt, wobei sich beim Erkalten nichts ausschied; der Weingeist abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit abgedampft, so lange noch Weingeistgeruch bemerkbar, alsdann mit siedendem Wasser behandelt, bis die wässerige Lösung farb- und geschmacklos wurde, durch Filtriren von dem *harzartigen Rückstande A* getrennt; die dunkelbraune Lösung mit Bleizuckerlösung versetzt, so lange als noch Niederschlag entstand, von dem *Niederschlage B* getrennt, die filtrirte Flüssigkeit auf gleiche Weise mit Bleiessig behandelt, so lange als noch Trübung bemerkbar, vom *Niederschlage C* getrennt, die filtrirte fast farblose Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas von Blei befreit, erwärmt, filtrirt, die farblose Flüssigkeit bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft, mit absolutem Alkohol wiederholt geschüttelt, die alkoholische Lösung von der *ausgeschiedenen Substanz D* getrennt und mit absolutem Aether geschüttelt, von der *ausgeschiedenen in Aetherweingeist unlöslichen Substanz E* getrennt und die ätherische Lösung destillirt, bei gelinder Wärme bis zur schwachen Syrupconsistenz verdunstet. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens an einem kühlen Orte bildet das syrupdicke Fluidum einen festen Krystallkuchen, welcher durch schwaches Anfeuchten mit Wasser und Filtriren von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit kaltem Wasser so lange behandelt wurde, bis die Krystalle ungefärbt erschienen; durch mehrmaliges Lösen in siedendem Wasser und Behandeln mit Blutkohle wurden dieselben gereinigt; sie wogen 7,500 Grm. und sollen als Agoniadin weiter unten abgehandelt werden.

Die durch absol. Alkohol *ausgeschiedene Substanz D* betrug 45,062 Grm. und bestand aus Gummi und anorganischen Substanzen, worunter besonders reichhaltig das *schwefelsaure Kali*.

Die durch Aether ausgeschiedene Substanz E der alkoholischen Lösung betrug 28,125 Grm. und bestand aus zuckerhaltigem Extractivstoff.

Der durch Bleizucker hervorgebrachte Niederschlag B war dunkelbraun, da derselbe sowohl an wässrigen Weingeist als absoluten Alkohol keine löslichen Substanzen abgab, wurde derselbe mit Essigsäure behandelt, welche bis auf einen geringen Rückstand denselben löste; der Rückstand zersetzt, betrug 1,858 Grm. Kalksalze. Die essigsaure Lösung wurde mit Bleiessig behandelt. Der dadurch entstandene Niederschlag bestand aus 0,375 Grm. einer Substanz, welche in Wasser unlöslich, und den Reactionen nach ein Oxydationsproduct der Gerbsäure zu sein schien, ferner noch 0,687 Grm. gummiartiger Substanz. Die durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte Bleiflüssigkeit abgedampft, mit absolutem Alkohol behandelt, hinterliess 9,875 Grm. Substanz von ekelerregendem Geschmack, deren hauptsächlichste Substanzen Kali- und Kalksalze waren. Der in Alkohol gelöste Theil mit absolutem Aether behandelt, schied eine amorphe Substanz aus, welche 0,843 Grm. betrug und sich als Eisen grünfällende Gerbsäure auswies. Die Lösung in Aether hinterliess nach Verdunstung eine stark bitterschmeckende harzartige Substanz, worin sehr wenige sternförmig gruppirte Krystalle bemerkbar waren, welche ich wegen ihrer geringen Quantität nicht genauer untersuchte, doch schienen dieselben den wenigen Reactionen nach zu urtheilen, keine neue Substanz, sondern Gallussäure zu sein. —

Der durch Bleiessig hervorgebrachte Niederschlag C war von schwachgelblicher, fast weisser Farbe, mit siedendem Weingeist behandelt, die weingeistige Flüssigkeit vom Unlöslichen a getrennt, durch HS vom Blei befreit, destillirt, zur weichen Extractconsistenz verdunstet, lieferte nach längerer Zeit nichts Krystallinisches, mit absolutem Alkohol geschüttelt, hinterblieben 0,437 Grm. unlösliche Substanz, geschmacklos, mit Eisenoxydsalzen nur dunklere Färbung gebend. Die weingeistige Lösung mit absolutem Aether geschüt-

telt, schieden sich 4,812 Grm. einer braunen, stark bitterschmeckenden Substanz aus, welche sich sowohl in Wasser als Weingeist mit Leichtigkeit löste; durch Gallustinctur wird dieselbe aus ihren Lösungen gefällt; mit Eisenoxydsalzen dunkelbraune Färbung. Die mit Aether behandelte Flüssigkeit wurde durch Destillation vom Aether befreit, verdunstet, hinterblieben 0,125 Grm. der schon vorhin erwähnten Krystalle, welche sich in ihren Reactionen als Gallussäure auswiesen. Der in Weingeist unlösliche Bleiniederschlag a wurde mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, lieferte eine braune amorphe Substanz, welche in Wasser und Aether unlöslich, nur in siedendem Weingeist löslich, wog 1,062 Grm. und schien oxydirte Gerbsäure zu sein; ferner 28,430 Grm. Extractivstoff und Agoniada-Gerbsäure, welche durch wiederholte Behandlung mit Bleiacetat rein erhalten wurde und 12,625 Grm. betrug; sie wird später abgehandelt werden; ferner wurden 8,750 Grm. in Aether löslicher Substanz erhalten, welche aus Bitterstoff und einer schwach widerlich schmeckenden Substanz bestand. Der Bitterstoff wurde von letzterer Substanz durch Behandeln mit Weingeist von 0,890 spec. Gew. getrennt, worin der Bitterstoff nicht löslich; er betrug 3,750 Grm., und wird weiter unten als Agoniadabitter beschrieben werden.

Ferner wurde die frische Rinde in verschiedenen Portionen untersucht, um nicht allein die in der frischen Rinde enthaltenen Bestandtheile zu bestimmen, sondern auch zur Vergleichung mit der vorigen Analyse; ebenso andere Mengen trockener Rinde mit Aether, Wasser, Kalilauge, Säuren etc., sowie grössere Portionen mit angesäuertem Wasser und Weingeist, doch erwies sich die Bereitung des Agoniadins am practischsten durch Trennung der gerbstoffhaltigen Extractivstoffe vermittelst der Bleisalze.

Agoniadin.

Folgende Bereitungsweise erwies sich mir als die practischste: die feingestossene trockene Rinde wird mit Wein-

geist von 80 Vol. Proc. bei einer Temperatur von 60° R. mehre Tage digerirt, abgepresst und wiederholt auf gleiche Weise behandelt, die vereinten Auszüge destillirt und bis fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand so lange mit heissem destillirten Wasser behandelt, als dasselbe noch bitter schmeckt; die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig behandelt, so lange als noch Fällung entsteht, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit vom Blei befreit und bei gelinder Wärme zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die auf dem Filter gesammelten Krystalle werden mit kaltem destillirten Wasser gewaschen, getrocknet, zerrieben, in Aetherweingeist gelöst, die Lösung mit Blutkohle macerirt, filtrirt, destillirt und der Rückstand der Verdunstung überlassen. Sind die Krystalle noch nicht hinreichend rein, so werden sie durch wiederholtes Lösen in Aetherweingeist gereinigt.

Das Agoniadin krystallisirt aus verdünnter Lösung in sternförmig vereinten seidenglänzenden Krystallnadeln; in concentrirter Lösung bildet es warzenförmig gruppirte Krystallaggregate, welche aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehen. Dieselben sind geruchlos, von sehr bitterm Geschmack, ähnlich dem Chininsulfat.

Im Aether nur in Spuren löslich, in Aetherweingeist leicht löslich; ebenso in Schwefelkohlenstoff, in kaltem absoluten Alkohol schwieriger löslich, doch sehr leicht in der Wärme, ebenso in Weingeist. In kaltem Wasser nur in Spuren löslich, in siedendem Wasser wird es sogleich gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten in weissen Flocken aus. In Chloroform und Petroleumäther unlöslich. Ist nicht sublimirbar; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit und verbrennt vollständig. In Kalilauge durch Wärme leicht löslich, die Lösung bräunt sich. Ammoniak löst die Krystalle in der Kälte, die Lösung hinterlässt verdunstet eine transparente amorphe Masse.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit goldgelber Farbe, nach einiger Zeit sich grünlich färbend; durch Hin-

zufügung von rauchender Salpetersäure wird die Mischung dunkelgelb und scheiden sich gelbe krystallinische Flocken aus.

Rauchende Salpetersäure löst die Krystalle mit dunkelgelber Farbe, aus der Lösung wird durch Wasser eine gelbe harzartige Substanz ausgeschieden.

Salpetersäure liefert eine goldgelbe Lösung, abgedampft erhält man einen chromgelben Rückstand, mit Wasser behandelt wird die gelbe Substanz gelöst, der in Wasser ungelöste Theil besteht aus farblosen Krystallnadeln, welche auf Platinblech erhitzt, sich verflüchtigen. Mit Salzsäure erhält man eine farblose Lösung, welche verdunstet sich zwar färbt, aber farblose Krystalle liefert.

Mit verdünnter Schwefelsäure nur durch Erwärmen Lösung, ohne besonders bemerkenswerthe Reaction, durch Kochen färbte sich die Lösung und zeigte Zuckerreaction. Wird die Lösung in verdünnter Schwefelsäure verdunstet, so bilden sich warzenförmig conglomerirte Krystalle, welche unverändertes Agoniadin zu sein scheinen. Die wässerige Lösung des Agoniadins verursachte keine Reaction mit folgenden Reagentien: mit Platinchlorid, Palladiumchlorid, Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Sublimat, chromsaurem Kali, salpetersaurem Silberoxyd und Aetzkali.

Tanninlösung giebt nach einiger Zeit und Eisenchlorid erst nach 12 Stunden einen Niederschlag.

Herr Professor Dr. Geuther in Jena hatte die Güte, das Agoniadin einer Elementaranalyse zu unterwerfen und theilte mir folgendes mit: „Das Agoniadin ist ein stickstofffreier Bitterstoff und hat fast die gleiche Zusammensetzung, wie das Arbutin (aus der Bärentraube), welches nach Strecker enthält: Kohlenstoff 52,9, Wasserstoff 5,9, Sauerstoff 41,2; das Agoniadin enthält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,4
Wasserstoff	6,0
Sauerstoff	41,6.

Doch ist dasselbe nicht identisch mit dem Arbutin, welches nach Strecker beim Kochen mit verdünnter Schwe-

felsäure in Zucker und Hydrochinon gespalten wird. Die Zersetzungsproducte des Agoniadins sind dagegen bei gleicher Behandlung Zucker und ein brauner amorpher Körper, von Hydrochinon tritt dabei keine Spur auf. Ausserdem ist der Schmelzpunkt des Arbutins (170° C.) von dem des Agoniadins (155° C.) verschieden; auch muss das erstere der Beschreibung nach in grösseren Krystallen zu erhalten sein als das Agoniadin. Das Letztere krystallisirt aus wässeriger Lösung ebenso wasserfrei, wie aus weingeistiger Lösung, während das erstere aus wässeriger Lösung mit 1 Mischungsgewicht Krystallwasser erhalten wird; Arbutin = $C^{24}H^{16}O^{14} + HO$. Das Agoniadin ist offenbar ein neuer noch nicht bekannter Stoff, ein bitterschmeckendes Glykosid und kann man ihm die Formel: $C^{20}H^{14}O^{12}$ beilegen, welche verlangt:

Kohlenstoff	52,2 %
Wasserstoff	6,1 „
Sauerstoff	41,7 „

Bitterstoff der Rinde.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, erhält man bei der Bereitung des Agoniadins eine Menge eines Extractivstoffes, welcher von fast ebenso stark bitterm Geschmacke ist als der des Agoniadins, und ganz dem der Enzianwurzel gleicht. Um denselben rein zu erhalten, wird er aus seiner Lösung durch Tanninlösung gefällt, in Weingeist gelöst, durch Bleisalze von der Gerbsäure und anderen fällbaren Substanzen getrennt, die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit; durch mehrmaliges Mischen der zur Syrupconsistenz abgedampften Flüssigkeit mit absolutem Aether gereinigt, bildet derselbe nach Verdunstung des Aethers eine schwachbräunlich gefärbte amorphe Substanz; geruchlos, von angenehm bittern Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt er unter Ausstossung eines aromatisch riechenden Rauches unter Rücklassung von wenig Kohle. In Wasser, Weingeist und Aether löslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral, wird durch Eisenchlorid stark gebräunt;

Tanninlösung fällt den Bitterstoff vollständig; Platinchlorid verursacht einen dunkelbraunen Niederschlag. Wirkt nicht nachtheilig auf den Körper; ich nahm davon bis zur Dosis von 2 Grm., ohne das geringste Unwohlsein zu spüren.

Agoniadagerbsäure.

Sie bildet ein hellbräunliches etwas hygroscopisches Pulver, an der Luft sich mehr bräunend. In Weingeist und Wasser leicht löslich. Mit Leimlösung, Kalkwasser und Brechweinstein keine Reaction. Mit chromsaurem Kali dunkle Färbung. Mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie wie die meisten Gerbsäuren unter Ausscheidung einer voluminösen Kohle.

Agoniadaharz.

Es bildet ein chocoladefarbenes feines Pulver, ist geschmack- und geruchlos, in Ammoniakflüssigkeit vollständig löslich. Besteht aus einem Gemenge von mehren Harzen, welche auf folgende Weise getrennt wurden:

Eine Portion des Harzes wurde solange mit absolutem Aether behandelt, bis Letzterer nichts mehr löste. Destillirt, zur Trockne abgedampft, das rückständige zähe schwarzbraune Harz in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, durch Salzsäure gefällt, mit Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorreaction mehr bemerkbar; der hellbraune Niederschlag in Weingeist von 0,867 spec. Gew. gelöst, mit einer weingeistigen Lösung von Kupferacetat so lange versetzt, als noch Niederschlag bemerkbar war; die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Kupfer befreit, destillirt und verdunstet, lieferte ein braunes Harz, welches als Alphaharz beschrieben werden wird.

Das Kupferresinat mit Weingeist von 0,813 spec. Gew. angerührt, das Gefäss in erwärmtes Wasser gestellt und Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, heiss filtrirt und verdunstet, lieferte ein hellbraunes Weichharz (Betaharz).

Der in Aether unlösliche Harzrückstand wurde in Weingeist gelöst, vom Unlöslichen getrennt und auf gleiche Weise wie mit dem in Aether löslichen Harz verfahren. Die vom Kupferresinate abfiltrirte Flüssigkeit lieferte das Gammaharz, das Kupferresinat das Deltaharz.

Der in Aether und Weingeist unlösliche Harzrückstand mit einer concentrirten kohlensauren Natronlösung gekocht, löste sich vollständig, durch Salzsäure gefällt, ausgewaschen und getrocknet, bildete es eine geschmack- und geruchlose, glänzend schwarze Substanz. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit wenig Flamme und Rauch. In siedendem Weingeist nur in Spuren löslich, in Alkalien in jedem Verhältnisse löslich, wie sich überhaupt diese Substanz mehr der Humussäure nähert; ich führe dieselbe in der Analyse als Agoniadabraun an.

Das Alphaharz ist von weicher Consistenz, verbrennt auf Platinblech mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Der Rauch ist geruchlos, doch die Schleimhäute stark reizend. In Aether, Weingeist und Ammoniakflüssigkeit leicht löslich; in Kalilauge schwer löslich. Die weingeistige Lösung reagirt schwach sauer; mit Eisenchlorid und Tanninlösung findet keine Reaction statt; mit Bleiacetat gelber Niederschlag; ebenso mit Silbernitrat, welcher Niederschlag sich in Ammoniak löst.

Das Betaharz ist von wenig härterer Consistenz, verbrennt auf Platinblech mit lebhafter Flamme und schwach aromatisch riechendem, aber nicht reizenden Rauche.

In kaltem Weingeist schwer löslich, leicht in Aether und siedendem Weingeist. Die Lösung reagirt sauer. Mit Eisenchlorid und Bleiacetat kein Niederschlag; giebt mit Silbernitrat einen bräunlichen und mit Kupferacetat ein grünlich-braunen Niederschlag.

Das Gammaharz bildet ein geruchloses graubräunliches Pulver von schwachem widerlich bittern Geschmack; auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit heller Flamme und einem unangenehm riechenden, aber die Schleimhäute nicht afficirenden Rauche ohne Rückstand zu hinterlassen. In Weingeist von 0,929 spec. Gew. ist es leichter

löslich, als in absolutem Alkohol, in Alkalien sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Die weingeistige Lösung reagirt neutral, Wasser fällt daraus gelbes Hydrat; mit Eisenchlorid grünlichbraune Trübung; Silbernitrat einen hellbraunen, Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Tanninlösung und Kupfersalze keine Reaction.

Das Deltaharz ist ein dunkelbraunes glänzendes Harz, leicht zu einem gleichfarbigen Pulver zerreiblich, ohne Geruch und von schwach styptischem Geschmacke. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit lebhafter Flamme und geruchlosem, zu Thränen reizenden Rauche. In Aether und Weingeist unlöslich, in Alkalien und Weingeist von 0,867 spec. Gew. und in absolutem Alkohol leicht löslich; die Lösung reagirt sauer. Durch Wasser wird die Harzsäure als gelbes Hydrat gefällt. Mit Eisenchlorid, chromsaurem Kali keine Reaction, mit Bleiacetat hellbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Salzsäure verursachen selbst durch Sieden keine Veränderung der weingeistigen Lösung. Concentrirte Salpetersäure entfärbt in der Wärme die Lösung und bildet ausser anderen Oxydationsproducten Spuren von Oxalsäure.

Die trockene Rinde liefert 8,5 % wässriges Extract
und 4,1 % weingeistiges Extract.

Die grösste Ausbeute an Agoniadin aus der frischen Rinde betrug 1,19 Procent; dahingegen erhielt ich aus der trockenen Rinde mehr Bitterstoff und nur 0,333 % Agoniadin.

Das Agoniadin wurde von mehren Aerzten in der Dosis von 2 bis 4 Gran mit grossem Erfolge gegen Wechselfieber angewandt und bin ich fest überzeugt, dass hinreichende therapeutische Versuche diesem Medicamente eine ehrenvolle Stelle in der Materia medica sichern werden.

Agoniadamilch.

Die Agoniadabäume liefern bei Verwundung der Rinde reichlichen Milchsaft, welcher besonders im Monat August am reichlichsten fliesst. Dieselbe ist weiss, rahmartig, von unangenehm bitterm Geschmacke, geruchlos, bei + 20° R. von 1,006 spec. Gew. Reagirt neutral.

Frische Milch, welche ich selbst aus den Bäumchen gesammelt, gab mir nach der Analyse, welche ich auf gleiche Weise ausführte, wie es bei der im Archiv der Pharmacie publicirten Arbeit über die Milch von Ficus doliaria geschehen. folgende Resultate:

In 100 Grm. frischer Milch fand ich:

Braunes Weichharz	1,894	Grm.
Weisses krystallinisches Harz (Phytotyrosin)	12,126	„
Kautschuk	8,116	„
Bitterstoff / Zuckerhaltigen Extractivstoff	4,659	„
Agoniadin (krystallinisches Glykosid)	0,691	„
Eiweiss	0,608	„
Anorganische Substanzen	0,692	„
Wasser	71,214	„
	100.000	Grm.

Die Milch coagulirt beim Kochen nicht so schnell als die Milch von Ficus und ist überhaupt wegen Mangel an freier Säure so wie gummiartiger Substanzen beständiger, so dass dieselbe ziemlich lange in natürlichem Zustande aufbewahrt werden kann, ohne zu verderben. Einer warmen Temperatur längere Zeit ausgesetzt, coagulirt sie schliesslich, indem nun freie Essigsäure nachzuweisen ist.

Bemerkenswerth ist die weisse, krystallinische Harzsubstanz, welche man aus dem mit Wasser gut ausgewaschenen Milchextract erhält, indem der zur Trockne abgedampfte und mit Wasser extrahirte Milchrückstand wiederholt mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen und heiss filtrirt und auf gleiche Weise wie die aus der Milch von Ficus doliaria als Doliarin bezeichnete Substanz gewonnen wird. Beim Erkalten des Weingeists scheidet sich die Substanz in sehr kleinen Körnern aus, ähnlich den weissen Mohnsamen.

Diese Substanz verhält sich in ihren chemischen Reactionen ganz identisch mit dem Doliarin, von welchem ich seiner Zeit im Archiv der Pharmacie gesprochen habe.

Erhitzt, verflüchtigt sie sich vollständig, ist geschmack- und geruchlos; reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Säuren.

Schwefelsäure zerstört dieselbe und mit Salpetersäure bildet sich ausser anderen Oxydationsproducten eine Harzsäure, welche ich früher bei der Ficusmilch als Azodoliarinsäure aufgeführt habe.

Aus allem geht hervor, dass es ein interessantes krystallinisches Harz ist, welches ich in allen weissen Pflanzenmilchsäften, die ich bis jetzt untersucht, gefunden habe z. B. in der Milch von Ficus doliaria, von Plumeria rosea, von Lucuma procera, von Tabernaemontana echinata Vellos., von Lobelia thapsoidea, von Mabea fistuligera, von Artocarpus brasiliensis, von Jatropha Manihot, von Euphorbia pulcherrima und schliesslich vom Grumamel, einem zu den Apocyneen gehörenden Baume.

In der Milch aller dieser Gewächse fand ich diese indifferente amorphe krystallinisch scheinende Substanz, die unter dem Mikroskop nur bei 700facher Vergrösserung unsymmetrische Krystallplatten zeigt; und kann derselben wohl nicht die verschiedenen Namen der Pflanzen beilegen als: Doliarin, Massarandubin etc., so lange dieselbe nicht durch die Elementaranalyse aufgeklärt ist.

Diese Substanz vertritt so zu sagen in der Zusammensetzung der Pflanzenmilch die Stelle des Caseïn's der Thiermilch und wäre wohl „Phytotyrosin“ ein passender Name für dieselbe. Das Kautschuk verhält sich mehr der Guttapercha ähnlich.

Rio, den 19. October 1869.

Darstellung des Ferridcyankalium;

von E. Reichardt, Prof. in Jena.*)

Die Bereitung des rothen Blutlaugensalzes aus dem gelben wird stets durch Einwirkung des Chlors auf letzteres bewerkstelligt; weit leichter und geeigneter wirkt Brom

*) Besonderer Abdruck aus Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXCIV S. 502 und 505.; zweites Decemberheft 1869; vom Hr. Verf. erhalten.
D. Red.

und dasselbe ist auch für grösste Mengen bei seinem jetzt so billigen Preise dem Chlor zu substituiren.

Man löst, wie gewöhnlich, Blutlaugensalz in Wasser auf und kann die Lösung noch warm verwenden; es ist überhaupt nur darauf zu sehen, dass Brom in nicht zu grosser Menge auf einen Theil der Lösung einwirke, damit nicht, analog dem Verhalten des Chlors, weitere Zersetzungen eintreten. Desshalb ist es nöthig, das Brom in kleinen Mengen und unter Umrühren oder Schütteln der Flüssigkeit zuzusetzen; die Einwirkung geht äusserst rasch vor sich und sobald das Brom verschwunden, erneuert man den Zusatz, bis endlich die bekannte Reaction auf Eisenoxydlösung eintritt, entweder die dunkelgrüne Färbung, oder auch dunkelbraune; man braucht nicht ängstlich zu sein, dass bei letzterer Reaction schon zu viel Brom verwendet worden.

Der Ueberschuss von Brom liegt am Boden des Gefässes und wird nunmehr nach beendigter Darstellung die Flüssigkeit sofort abgehoben oder entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Am Geeignetsten hebt man das Brom, um es der Blutlaugensalzlösung zuzufügen, unmittelbar aus dem mit etwas Wasser versehenen Gefässe, indem man die zu brauchenden Mengen durch einfaches Eintauchen einer kleinen Pipette oder eines offenen, unten spitz ausgezogenen Glasrohres und Schliessen mit dem Finger schnell überträgt, was ohne Belästigung im Auditorium oder Arbeitszimmer geschehen kann. Sofort beginnt die Umsetzung, bemerkbar durch die dunklere Färbung, und in wenigen Minuten ist der Vorgang beendet.

Der chemische Process soll in der einfachen Ausscheidung von 1 Aequivalent K und Bindung desselben durch Cl oder hier durch Br beruhen; jedoch war es selbst bei vorsichtigem Arbeiten nicht möglich, bestätigende Controle bei Anwendung des Chlors zu bieten und die lästige Einwirkung eines Uebermaasses von Chlor durch die Bildung von Berlinerblau oder ähnlichen Producten, Chlorcyan u. s. w. war kaum zu vermeiden und war besonders störend für den weiteren Verlauf der Krystallisation. Anders bei dem Brom.

Die Formel verlangt:

$2(2\,KCy, FeCy + 3\,HO) + Br = (3\,KCy, Fe^2Cy^3) + KBr;$ oder 422,8 Grm. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz gebrauchen 79,97 = 80 Grm. Brom = 100 : 19 = circa 6,33 Kubikcentimeter.

Der Verbrauch von Brom wurde leicht durch vor- und nachheriges Wiegen des Bromgefässes ermittelt.

I. 50 Grm. Blutlaugensalz gebrauchten 9,7 Grm. Brom; die Rechnung verlangt 9,45 Grm.; eine kleine Menge Brom fand sich am Boden des Gefässes im Uebermaass.

II. 50 Grm. Blutlaugensalz gebrauchten genau 9,5 Grm. Brom. Die Einwirkung des Broms auf diese Quantität Blutlaugensalz dauerte $4^1/_2$ Minuten, so dass der Versuch eine sehr schätzenswerthe Vermehrung für die Collegienexperimente wird.

Als die Gesammtmenge des Broms auf einmal in die Blutlaugensalzlösung gegeben wurde, war die Einwirkung zu stürmisch und entwickelten sich reichlich Gasblasen, sowie der Geruch nach Cyan etc.

Die fertige Lösung des rothen Blutlaugensalzes kann man ohne alle Belästigung im Arbeitszimmer verdunsten und zur Krystallisation bringen; selbstverständlich tritt sogleich von Anfang an die letztere weit reiner auf, als bei dem früheren Verfahren mit Chlor.

Das Pfund Brom wird schon in zweiter Hand mit wenig mehr als 2 Thlr. verkauft; die Verwendung für diesen Zweck schliesst aber so viele Vortheile in sich, dass es selbst bei höherem Preise vorzuziehen wäre; die Mutterlaugen können übrigens später wieder auf Brom verarbeitet werden.

Somit wird das Brom eine ausgebreitete Verwendung für die Umwandlung dieser Cyanverbindungen erhalten; auch zur Oxydation des Eisenchlorürs eignet es sich ganz vorzüglich und werde ich in einer späteren Arbeit darauf eingehen.

Chemische Untersuchung von Bouillontafelmasse aus Russland;

von Demselben.*)

Durch freundliche Vermittelung wurde mir vor kurzer Zeit eine feste, Leim oder Käse ähnliche Masse von dunkelbrauner Farbe übergeben, welche in grossen abgerundeten Stücken in den Handel kommt und mit heissem Wasser nebst etwas Gewürz eine Bouillon giebt, deren Geschmack vortrefflich ist und demnach als Ersatz dafür sehr geeignet erscheint. Diese Bouillontafelmasse soll übrigens nicht allzuhäufig im reinsten Zustande zu erhalten sein, wird in Warschau mit circa 1 Thlr. pro Pfund bezahlt und soll absichtlich vielfach mit Leim verfälscht werden. Zur Bereitung soll sowohl Fleisch der gewöhnlichen Schlachtthiere benutzt werden, als auch namentlich Wild, welches in weniger bevölkerten Orten nach Belieben zur Verfügung steht.

Die Masse war vollständig geruchlos, sehr fest und haltbar, und verrieth äusserlich nicht im mindesten den brauchbaren Zustand als Nahrungsmittel.

Gegenüber dem ungeheuren Verbrauche des Fleischextractes nach Liebig war es von Interesse, die Mischung etwas näher zu kennen, obgleich es sich wohl denken lässt, dass bei der Bereitung keineswegs die Sorgfalt aufgewendet wird, wie in den grossen, für diesen Zweck allein eingerichteten Fabriken für Fleischextract. Im Geschmack verglichen, übertraf, zu Bouillon bereitet, das russische Fabricat das amerikanische Fleischextract sehr wesentlich; der angenehme, beliebte Geschmack der Bouillon trat bei der Bouillontafelmasse sofort hervor, während das Fleischextract dies nicht ergiebt. Der Preis zu 1 Thlr. pro Pfund ist gleichfalls ein äusserst billiger.

0,423 Grm. Bouillontafelmasse verloren bei 110° C. getrocknet 0,064 Grm. Wasser = 15,13 Proc.; beim Erhitzen

*) Besonderer Abdruck aus Dingler's polyt. Journ. Bd. CXCIII. S. 311. 2 Aug.-Heft 1869; vom Hr. Verf. eingesendet. *D. Red.*

bis zu 180° gingen noch ohne Zersetzung 0,028 Grm. Wasser fort = 6,57 Procent oder in Summa 21,7 Procent Wasser.

9,45 Grm. lufttrockene Masse gaben an Aether 0,021 Grm. Fett ab = 0,22 Proc.

Der Stickstoff wurde in zwei Bestimmungen zu 10,52 und 10,63 Proc. gefunden, Mittel = 10,57 Proc.

Asche = 4,75 Proc.

Die Asche wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

7,73 Grm. lufttrockene Bouillontafelmasse gaben:

		in 100 Th. Asche:
Chlor	0,1066 Grm.	29,04
Schwefelsäure	0,0405 „	11,02
Phosphorsäure	0,0578 „	15,74
Kali	0,0378 „	10,31
Natron	0,1357 „	36,91
Kalk	0,0129 „	3,51
	0,3913 Grm.	106,53
ab für Cl aequivalent O	0,0240	6,53
	0,3673	100,00

Das Fleischextract nach Liebig wird namentlich auf die Löslichkeit in Weingeist von 80 Proc. geprüft, um leimgebende Stoffe zu scheiden; bei der Prüfung der Bouillontafelmasse fanden sich in Weingeist löslich 38,09 Proc.

Vollständige Analysen, namentlich der Asche, liegen mir von dem Extracte nach Liebig nicht vor, dennoch lassen sich nicht uninteressante Vergleiche anstellen.*)

Vogel**) fand im Liebig'schen Fleischextracte 10 Proc. Wasser, 15,5 Proc. Asche, 2,76 Proc. Phosphorsäure und 9,507 Proc. Stickstoff.

*) Eine vollständige Analyse der Asche von Fleischextract lieferte Dr. Karmrodt im Archiv der Pharmacie 1867. 2. R. Bd. 129. S. 27. (*H. Ludwig*).

**) Buchner's Repertorium, Bd. XIV. S. 437.

Liebig*) fand 16 Proc. Wasser, 18 Proc. Asche und 66 Proc. verbrennliche Theile, verlangt aber ausserdem, dass mindestens 60 Proc. in Weingeist von 80 Proc. lösliche Theile vorhanden sind.

Eine Probe Extract der Compagnie zu Fray-Bentos ergab 81,5 Proc. in Weingeist von 80 Proc. lösliche Theile und 20,1 Proc. Asche; dem gegenüber enthielt die Bouillontafelmasse nur 38 Proc. in Weingeist lösliche Theile und nur 4,78 Proc. Asche.

Das Verhältniss bei den in Weingeist löslichen Stoffen ist für die Bouillontafelmasse noch nicht ungünstig zu nennen, da bei Zusatz von Leim, durch Weingeist fällbare Materie, oft nur 5 — 8 Proc. löslicher Stoffe nachgewiesen wurden und hier vielleicht keine absichtliche Fälschung, sondern nur weniger geordnete Zubereitung, durch längeres Kochen, die Schuld trägt. Auffällig und der Beachtung werth ist die geringe Quantität der Asche und vor Allem die Mischung der Bestandtheile derselben.

Braconnot gab zuerst an, dass die Fleischflüssigkeit nur Kalisalze enthalte, und wenn auch dieser Ausspruch für die im Grossen dargestellten Präparate nicht festzuhalten ist, da eine Beimischung nicht leicht völlig zu vermeiden ist, so steht doch fest und ist namentlich von Liebig stets hervorgehoben worden, dass die Natronsalze oder Chlornatrium nur in geringer Menge vorhanden sein dürfen.

Dasselbe oben erwähnte Liebig'sche Fleischextract ergab 20,1 Proc. Asche mit 5,51 Proc. Kali und 0,77 Proc. Natron; das Kali beträgt also nahezu das Achtfache, während bei der Bouillontafelmasse umgekehrt das Natron fast viermal die Menge des Kalis übertrifft.

Liebig verlangt, dass das nach seiner Angabe bereitete Fleischextract kein Fett und mindestens 60 Proc. in Weingeist von 80 Proc. lösliche Theile enthalte. Das hier untersuchte Liebig'sche Extract enthielt, wie oben angegeben, sogar 81,5 Proc. in Weingeist lösliche Stoffe, welche Zahl den

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXLI. S. 266.

früher schon beobachteten Verhältnissen bei äusserst reinem Fleischextracte entspricht (Handwörterbuch von Liebig, Wöhler und Poggendorff, 1848, Bd. III. S. 147.).

Der Fettgehalt bei der Bouillontafelmasse betrug auch nur 0,22 Proc.

Vergleichen wir die erhaltenen Resultate der hier gebotenen Untersuchungen mit den Angaben über Liebig'sches Fleischextract, so enthalten:

	Bouillon-tafelmasse.	Liebig's Extract.
Wasser, bei 110° C. entweichend	15,13	16,0
Asche	4,75	18—20,1
Fett	0,22	0
Stickstoff	10,57	9,51 (Vogel)
in Weingeist von 80 Proc. löslich	38,09	81,5

Hinsichtlich der Aschenbestandtheile, welche den sehr brauchbaren Vergleich des völlig umgekehrten Verhältnisses bei Kali und Natron ergaben, führt W. Kühne in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der physiologischen Chemie, S. 307 die Bestimmungen der Salze des Fleischextractes nach Keller auf, mit der Bemerkung, dass der feste Rückstand eiweissfreier, aber leimhaltiger Fleischbrühe 82,2 Proc. Asche ergebe. 100 Theile der Asche enthalten:

		Bouillontafelmasse
Phosphorsäure	26,27	11,29
Chlor	8,63	29,04
Kalium	9,40	0
Natrium	0	18,82
Schwefelsäure	3,59	11,02
Kali	40,10	10,31
Natron	0	11,55
$2\,CaO, PO^5$	3,06	7,96
$2\,MgO, PO^5$	5,76	Spur
$2\,Fe^2O^3, PO^5$	0,57	dessgl.

Die vollständige Abwesenheit von Natron bei der Untersuchung von Keller dürfte wohl die Gegenwart von Leim

ausschliessen, wenn man die Bestandtheile der Asche der Bouillontafelmasse damit vergleicht.

v. Bibra führt in seinem allerdings schon älteren Werke „chemische Untersuchung von Knochen und Zähnen" S. 412 die Aschenbestandtheile der Rippenknorpel eines Kalbes auf und findet darin Chlornatrium, schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron, phosphorsauren Kalk und nur Spuren von Talkerde; ingleichen stimmen die weiteren Untersuchungen der Rippenknorpel anderer Thiere damit überein, dass kein Kali vorkommt und Talkerde nur in äusserst geringen Mengen.

Die gesammte Phosphorsäure in der von Keller untersuchten Asche des Fleischextractes beträgt 30,84 Proc., in der Asche der Bouillontafelmasse 15,74 Proc.

Chemische Untersuchung von Fleischextract;

von Demselben.*)

Kurz nach der Beendigung der eben mitgetheilten Untersuchung von Bouillontafelmasse aus Russland wurde ein Fleischextract behufs Prüfung seiner Reinheit übergeben, welches aus der Fabrik des Hrn. Buschenthal in Montevideo direct gesendet war und für dessen Vertrieb jetzt ein Generalagent in Leipzig in Person des Herrn Emil Meinert gewonnen ist.

Da solche Untersuchungen noch nicht häufig veröffentlicht sind, so hoffe ich, ein grösseres Interesse damit zu verbinden, um analoge Prüfungen zu veranlassen.

Das Extract von Buschenthal und Comp. war von sehr dicker Consistenz und besass den bekannten Geruch und Geschmack, wie sie demjenigen der Compagnie Fray Bentos eigen sind. Wiederholte Prüfungen durch den Gebrauch in Wirthschaften ergaben den gleichen vortrefflichen Geschmack.

*) Besonderer Abdruck aus Dingler's polytechn. Journal. Bd. CXCIV. S. 502 u. 505, 2. Decemberheft 1869; v. Hr. Verf. erhalten. *D. Red.*

In Weingeist lösliche Theile.

3,9060 Grm. wurden mit 83 procent. Weingeist behandelt und gaben 0,7570 Grm. unlöslichen Rückstand = 19,24 Proc., oder es waren in Weingeist von 83 Proc. löslich 80,76 Proc. des Fleischextractes.

4,7215 Grm. Extract, aus einem zweiten Gefässe entnommen, hinterliessen 0,8860 Grm. in Weingeist von 83 Proc. unlösliche Theile = 18,76 Proc., oder in diesem Weingeist waren löslich 81,24 Proc.

Liebig verlangt mindestens 60 Proc. in Weingeist von 80 Proc. lösliche Theile; eine Probe Extract der Compagnie zu Fray Bentos ergab mir bei dieser Prüfung 81,5 Proc. lösliche Stoffe.

Wassergehalt.

2,0685 Grm. Extract verloren bei dem Trocknen bei 110° C., bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr eintrat, 0,3300 Grm. Wasser = 16,0 Proc.

4,5200 Grm. Extract, mit Quarzsand gemengt und bei 120° C. getrocknet, verloren 0,7700 Grm. Wasser = 17,0 Proc.

Das Extract der Compagnie zu Fray Bentos ergiebt bei 110° C. getrocknet, gewöhnlich einen Verlust von 16,0 Proc. Wasser.

Fett und Eiweiss.

Nach den Anforderungen Liebig's darf überhaupt kein Fett in dem Fleischextracte enthalten sein.

12,040 Grm. Extract gaben an Aether nur 0,022 Grm. = 0,2 Proc. lösliche Stoffe ab, welche grossentheils flüchtige Säuren waren.

Eiweiss konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Stickstoff.

Vogel fand in Extract der Compagnie zu Fray Bentos 9,51 Proc. Stickstoff; das Extract der HHrn. Buschenthal und Comp. ergab:

0,354 Grm. = 0,035 Grm. Stickstoff = 9,99 Proc.
0,293 „ = 0,028 „ „ = 9,56 „

Asche.

10,0570 Grm. Extract hinterliessen bei sorgfältigem Veraschen 2,1590 geschmolzene Asche = 21,36 Proc.

Die Asche in dem Liebig'schen Fleischextracte beträgt nach den eigenen Angaben Liebig's 18 Proc.; eine Probe der Compagnie zu Fray Bentos hier untersucht ergab 20,1 Proc.

Die Bestandtheile der Asche des Fleischextractes sind namentlich phosphorsaure Salze und Alkalien; unter letzteren muss das Kali bedeutend vorwalten.

Extract der Compagnie zu Fray Bentos ergab bei meinen Untersuchungen 5,51 Proc. Kali und 0,77 Proc. Natron (auf das Extract bezogen); dasjenige von Buschenthal erwies 9,0 Proc. Kali und 2,3 Proc. Natron.

Phosphorsäure wurde von Vogel in dem sogen. Liebig'schen Extracte 2,76 Proc. gefunden; das Extract Buschenthal ergab 6,1 Proc.

Die Hauptmerkmale der Reinheit des Fleischextractes liegen nach Liebig in der Lösung der Bestandtheile in 80 procentigem Weingeist, dem Wassergehalte, der Abwesenheit von Eiweiss und Fett. Diese sämmtlichen Prüfungen erweisen bei dem von Buschenthal fabricirten Extracte die völlig gleichen Verhältnisse wie bei dem Extracte der Compagnie zu Fray Bentos; ebenso stimmt die Menge des Stickstoffes mit den Angaben von Vogel überein, so dass an der Reinheit des Fabricates von Buschenthal nicht gezweifelt werden kann.

Nach den mir gegebenen Notizen ist diese Fabrik in Montevideo im Stande grosse Massen Fleischextract zu liefern, und so begrüssen wir diese neue Quelle eines jetzt schon so bedeutungsvollen Genussmittels mit Freuden, namentlich, da in Deutschland selbst, wie erwähnt bei Herrn Emil Meinert in Leipzig, ein Generaldepot errichtet worden ist.

Nachweisung und Bestimmung des Arsens im käuflichen Rosanilin (Fuchsin).

Von Dr. Rieckher, Apotheker in Marbach.*)

Im Auszug.

Die Veranlassung zu der nachfolgenden Arbeit gab die Anwendung des Rosanilins (Fuchsins) zur Färbung von Säften, Liqueuren, Zuckerwaaren, ja sogar von Syrup. Rubi Idaei, während zur Darstellung des genannten Anilinpräparates enorme Quantitäten von Arsensäure consumirt werden und es sehr wahrscheinlich war, dass nicht alles Arsen durch Auswaschen etc. sich werde entfernen lassen.

Fuchsin aus 2 Bezugsquellen wurde mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und das entwickelte Wasserstoffgas im verdünnte wässrige Lösung von salpeters. Silberoxyd geleitet, wodurch eine Reduction von metall. Silber erzeugt wurde. Das Filtrat wurde in 2 Portionen getheilt. Die eine Hälfte gab nach dem Ausfällen des Silbers mittelst NaCl mit HS einen gelben Niederschlag, löslich in H^3N und nach dem Ansäuern wieder erscheinend (AsS^3).

Die andere Hälfte, vorsichtig mit H^3N neutralisirt, gab einen blassgelben Niederschlag von AgO, AsO^3; beim Zusatz von H^3N verschwand derselbe und beim Erwärmen entstand eine deutliche Reduction von Ag; die filtrirte ammoniakalische Lösung gab mit NO^5 neutralisirt braunrothes AgO, AsO^5, löslich in H^3N und in NO^5. Da beide Proben sich bei dieser qualitat. Untersuchung gleich verhielten, so war die Gegenwart von Arsen auf diese Weise unzweifelhaft nachgewiesen.

Zur Lösung der Frage, ob arsenige Säure oder Arsensäure oder ob beide im Fuchsin sich vorfinden und zur quantitativen Bestimmung beider Säuren neben einander, sah ich mich genöthigt, eine Reihe von Fundamentalversuchen vor-

---

*) Als Separatabdruck aus dem Neuen Jahrb. f. Pharmacie (XXXII) vom Herrn Verfasser eingesendet. *D. Red.*

zunehmen und bin dabei immer von einer und derselben Menge Arsen ausgegangen, um die Resultate der Versuche besser controliren zu können.

Als Ausgangspunkt diente mir eine und dieselbe officinelle Solutio arsenicalis Fowleri, von welcher zu jedem Versuche ein abgemessenes Quantum angewendet wurde. Zuerst bestimmte ich darin die arsenige Säure als Arsensulfür und dann nochmals, nach ihrer Ueberführung in Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Nun wurde das Verhalten der arsenigen Säure bei der Destillation mit Salzsäure untersucht und festzustellen versucht, unter welchen Bedingungen dieselbe vollständig im Destillationsproducte sich wiederfinde. Daran reihte sich die Bestimmung der Arsensäure (nach ihrer Reduction zu AsO^3 durch schweflige Säure und Entfernung eines Ueberschusses der letzteren) als Arsensulfür, indem eine gegebene Menge AsO^3 zuerst in AsO^5 übergeführt, dann wieder zu AsO^3 reducirt wurde; ferner das Verhalten der Arsensäure zu einer kochenden Mischung von NaCl und Schwefelsäure; endlich die Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsensäure neben einander und beider getrennt als Arsensulfür.

Die officinelle Solutio arsenicalis Fowleri enthielt in 10 C. C. im Mittel von 4 Bestimmungen 110,24 Milligrm. AsO^3. Zwei Bestimmungen als AsS^3 gaben 138 und 137 Milligrm. AsS^3 = 111,073 und 110,218 Milligrm. AsO^3, zwei weitere Bestimmungen (als arsensaure Ammoniak-Magnesia unter Berücksichtigung der von Fresenius empfohlenen Correction: für jede 16 C.C. des Filtrats ohne das Waschwasser 1 Milligrm. dem direct gefundenen Arsendoppelsalze hinzuzufügen) nur 109,42 und 109,64 Milligrm. AsO^3.

Bestimmung der arsenigen Säure im Destillationsproduct neben Salzsäure.

Dass arsenige Säure sich mit den Dämpfen der HCl verflüchtigt ist bekannt, weniger dass einer mit HCl versetzten

AsO^5-Lösung diese Eigenschaft abgeht (Duflos, letzte Aufl. d. Apoth.-Buches). Die Möglichkeit lag nahe, eine Trennung beider Säuren auf diesem Wege auszuführen. Es musste nicht allein die geeignete Mischung gefunden, sondern auch die arsenige Säure im Destillate wie im Rückstande bestimmt werden.

Versuch 5. Es wurden 10 C.C. Solut. arsen. Fowl., 20 C.C. Schwefelsäure von 1,61 spec. Gew., 50 C.C. Salzsäure von 1,15 und 200 C.C. Wasser aus einem Kolben, der durch eine 2 mal rechtwinklig gebogene Röhre mit einem 2. gleichgrossen verbunden war, über freiem Feuer destillirt, bis nach 3 — 4 Stunden etwa die Hälfte der Mischung überdestillirt war. Der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt und durch HS gefällt gab 47 Milligrm. AsS^3 = 37,7 Milligr. AsO^3; das Destillationsproduct ging leider verloren.

Versuch 6. Wie der vorige angestellt, mit der einzigen Aenderung, dass die Menge der SO^3 verdoppelt und die Mischung 6 Stunden im Sieden erhalten wurde, bis etwa $^3/_4$ der Mischung überdestillirt waren. Das Destillat gab 83,76 Milligrm. AsO^3, der Rückstand 17,69 Milligrm. AsO^3. Dieser bedeutende Rückhalt von AsO^3 liess vermuthen, dass diese Art der Verflüchtigung durch Glasröhren mehr für Gase als für Dämpfe geeignet sei. Desshalb wurde für die folgenden Versuche (7—10) eine tubulirte Retorte mit Vorlage gewählt. Das stetige Stossen bei Benutzung der Mischung aus SO^3, HCl und Wasser bestimmte mich, vom 9. Versuche an eine Mischung von NaCl, SO^3 und Wasser anzuwenden. Die Resultate der Versuche 7—10 waren folgende:

Gehalt an arseniger Säure

	im Destillate	im Rückstande	im Ganzen
Versuch 7.	104,62	4,20	108,82
„ 8.	104,62	6,40	111,02
„ 9.	105,62	—	105,62
„ 10.	107,83	—	107,83

Obwohl der Arsengehalt im Rückstande bei den Versuchen 9 — 10 gleich Null oder fast Null war, so fehlten

immer noch $2\frac{1}{2}$ Milligrm. AsO^3 zur völligen Uebereinstimmung. Die nächste Abänderung wurde in der Mischung von NaCl und SO^3 gesucht; das Verhältniss sollte so gewählt werden, dass 2 fach schwefels. Natron entstünde.

Die angewandte Schwefelsäure war eine durch HS von As, Pb und Stickstoffverbindungen befreite und auf 1,61 spec. Gew. in Glas wieder eingedampfte Säure. Auf 180 Grm. derselben nahm ich 75 Grm. NaCl.

Die Hauptfehlerquelle musste indessen in dem Apparate liegen und wurde derselbe desshalb wie folgt verändert: Die tubulirte Retorte mit einfacher Sicherheitsröhre ist mit einer Flasche verbunden, welche etwa das 6 fache Volumen der Retorte fasst, schräg gestellt ist und unten eine Tubulatur besitzt, in welcher eine rechtwinklig gebogene Röhre luftdicht eingesetzt ist, deren anderer Schenkel in ein etwas Wasser enthaltendes Kölbchen taucht. In die tubulirte Vorlage wird so viel Wasser gegeben, dass die Mündung des Retortenhalses mindestens $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Zoll unter Wasser taucht. Der Schluss des Apparates ist ersichtlich, wenn beim Beginn der Erwärmung die Luftblasen nicht allein durch das Wasser der Vorlage, sondern auch durch das Wasser des vorgelegten Kölbchens gehen. Wenn bei einem gewissen Stadium der Destillation das Wasser der Vorlage zurückzusteigen beginnt und etwa 1 — 2 Zoll gestiegen ist, sieht man gleichzeitig durch die Sicherheitsröhre in dem kochenden Retorteninhalte Luftblasen eintreten, in deren Folge das Zurücksteigen aufhört.

Versuch 11. Es wurden 10 C.C. Sol. arsen. Fowleri, 180 Grm. Schwefelsäure von 1,61 mit 75 Grm. NaCl und 50 Grm. Wasser in dem eben beschriebenen Apparate bei Gegenwart einer langen Platinspirale so lange destillirt, bis der Retorteninhalt etwa 125° zeigen mochte. (Aus einer früheren fractionirten Destillation zeigte das Destillat bis zu 125° einen Arsengehalt, während die Producte von 125 — 150° und von 150 — 200° keine nachweisbare Spur von AsO^3 durch HS erkennen liessen). Das Destillat, durch HS gefällt, gab 137 Milligrm. AsS^3 = 110,25 Milligrm. AsO^3. Im Rück-

stande konnte durch HS weder sogleich, noch nach 3 mal 24 Stunden gelbes Opalisiren beobachtet werden.

Versuch 12. Dieselbe Mischung gab unter denselben Verhältnissen 138 Milligrm. AsS^3 = 111,05 Milligrm. AsO^3 im Destillate, während der Rückstand ebenfalls frei von AsO^3 gefunden wurde. Es ist also hiermit der Beweis geliefert, dass unter Anwendung der obigen Mischung und unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln, die arsenige Säure sich vollständig im Destillate findet und durch HS quantitativ bestimmt werden kann.

Bestimmung der Arsensäure als Arsensulfür.

Die Reduction der Arsensäure durch SO^2 und darauf folgende Fällung der gebildeten AsO^3 durch HS als AsS^3 führte zu brauchbaren Resultaten. Die schweflige Säure entwickelte ich aus dem unterschwefligsauren Natron des Handels, indem ich dasselbe mit dem 3—4 fachen Gewichte Wassers und dem halben Gewichte Schwefelsäure übergossen auf 50—60° erwärmte. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und die Entwickelung der SO^2 tritt mit gewünschter Regelmässigkeit auf. Mit Hülfe eines Wasserbades lässt sich die vollständige Austreibung des SO^2 mit grösster Leichtigkeit bewirken und reguliren. Die unterschweflige Säure S^2O^2 zerfällt in SO^2 und S, welcher letzterer in der heissen Flüssigkeit in Klumpen sich ausscheidet. 1 Unze NaO, S^2O^2 entwickelt hinreichend SO^2, um 10 Unzen Wasser vollständig damit zu sättigen.

Nachdem die AsO^5 haltende, stark sauer reagirende Lösung mit SO^2 gesättigt und einige Stunden in mässiger Wärme digerirt worden, während welcher die Reduction der AsO^5 zu AsO^3 stattgefunden hat, kommen wir zu der Aufgabe der vollständigen Verjagung der übrigen schwefligen Säure. Ein Kochkolben von 16 Unzen Inhalt wird zu $^3/_4$ mit obiger Flüssigkeit gefüllt, es werden dann einige Platinspiralen ins Glas gegeben, eine 2 mal rechtwinklig gebogene Glasröhre wird mittelst eines Kautschukpfropfens aufgesetzt und der Kolben auf einem doppelten, eng anschliessenden Drahtnetz über

die Weingeistlampe gestellt. So geht das Kochen ohne alles Stossen und Schäumen vor sich und nach $1\frac{1}{2}$—2 Stunden ist alle SO^2 ausgetrieben, so dass die Einwirkung des HS-wassers kein Opalisiren mehr verursacht.

Versuch 13. Es wurden 20 C.C. Solut. arsen. Fowl. mit ebensoviel HCl und 0,5 Grm. KO,ClO^5 oxydirt, mit 60 Grm. Schwefelsäure von 1,61 gemischt, mit dem 4 fachen Gewicht Wasser verdünnt, mit der aus 20 Grm. NaO,S^2O^2 erzeugten SO^2 gesättigt, einige Stunden in mässiger Wärme digerirt, und endlich, wie angegeben, so lange gekocht, bis HS keine SO^2 mehr nachwies, filtrirt, auf $\frac{1}{2}$ Liter gebracht, in 2 gleiche Theile getheilt und durch HS gefällt. Es wurde erhalten 140 und 139 Milligrm. AsS^3.

Versuch 14. Es wurden 20 C.C. Sol. arsen. Fowl. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, durch Zusatz von conc. HO,SO^3 und weiteres Erhitzen alle NO^5 verjagt, endlich weiter wie im vorigen Versuche behandelt. Aus der einen Hälfte wurden 138, aus der anderen 140 Milligrm. AsS^3 erhalten.

Es ist hiermit der Beweis geführt, dass die AsO^5 durch SO^2 reducirt und durch HS gefällt werden kann und dass diese Methode befriedigende quantitative Resultate zu liefern vermag.

Verhalten der Arsensäure in einer kochenden Mischung von Chlornatrium u. Schwefelsäure.

Es wird als qualitatives Unterscheidungs-Merkmal zwischen AsO^3 und AsO^5 angegeben, dass letztere bei Gegenwart von HCl sich nicht verflüchtige, während erstere darin flüchtig sei. Während Duflos dieses Factum vollständig zugiebt, gilt nach Fresenius dieser Satz nur bedingungsweise: nur eine Auflösung der Arsensäure in schwacher Salzsäure kann andauernd gekocht werden, ohne dass sich letztere verflüchtigt; erst wenn der Rückstand aus gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 und Wasser besteht, entweichen mit den Dämpfen auch Spuren von Chlorarsen. (Fresenius, qualit. Analyse, 12. Aufl.)

Versuch 15. Es wurde die AsO^3 in 20 C.C. Sol. arsen. Fowl. durch 20 C.C. Salzsäure und 0,5 Grm. KO,ClO^5 in AsO^5 übergeführt, die Lösung im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 45 Grm. NaCl, 135 Grm. Schwefelsäure von 1,61 und 30 Grm. Wasser bei Gegenwart einer langen Platinspirale destillirt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, nach Behandlung mit SO^2 und deren Austreibung filtrirt, das Filtrat in 2 gleiche Theile getheilt, durch HS gefällt. Erhalten wurden 138 und 140 Milligrm. AsS^3. Im Mittel also 139 Milligrm. AsS^3 aus 10 C.C. Solut. arsenical. Fowleri. Das Destillat wurde mit HS versetzt und ein deutliches, wenngleich schwaches Opalisiren dadurch hervorgerufen; nach 48 Stunden schwammen einige Flöckchen in der wasserhellen Flüssigkeit, welche gesammelt 7 Milligrm. wogen.

Versuch 16. Es wurden 20 C.C. Sol. arsen. Fowl. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade unter Zusatz von etwas SO^3 eingedampft, im Uebrigen ganz wie im vorigen Versuche verfahren. Der Rückstand lieferte 140 und 133 Milligrm. AsS^3 (im Mittel 136,5). Das Destillat zeigte anfangs ein Opalisiren, nach 48 Stunden Flöckchen, gesammelt 10 Milligrm. an Gewicht. Diese wie obige 7 Milligrm. lösten sich in Ammoniak nur theilweise und diese Lösung, mit Säure übersättigt, gab eine kaum sichtbare Trübung. Das Mittel der Versuche 15 und 16 ist 111,25 Milligrm. AsO^3 aus 10 C.C. Sol. arsen. Fowler.

Es verhält sich demnach die Arsensäure in einer Destillationsmischung von NaCl und SO^3, in welcher AsO^3 vollständig flüchtig ist, fast indifferent.

Bestimmung der Arsensäure und der arsenigen Säure nebeneinander.

Versuch 17. Es wurden 10 C.C. Solut. arsenic. Fowl. mit Hülfe von HCl und KO,ClO^5 in AsO^5 übergeführt, 45 Grm. NaCl, 135 Grm. Schwefelsäure von 1,61, ferner 30 Grm. Wasser und zuletzt noch 10 C.C. Solut. arsenic. Fowl. hinzugemischt und wie in den Versuchen 11 und 12 angegeben destillirt,

das Destillat direct durch HS gefällt, der Rückstand wie bei Versuch 15 und 16 behandelt. Erhalten wurden: aus dem Destillate 146 Milligrm. AsS^3, aus dem Rückstande 133 Milligrm. AsS^3 (im Mittel 139,5 Milligrm. AsS^3).

Versuch 18. Es wurden 20 C.C. Sol. arsen. Fowleri mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, mit 45 Grm. NaCl etc. wie im vorigen Versuche gemischt und unter Zusatz von 20 C.C. unveränderter Solut. arsenic. Fowl. destillirt.

Das Destillat in 2 gleiche Theile getheilt und durch HS gefällt; die eine Hälfte gab 140 Milligrm. AsS^3 (die andere Hälfte ging verloren).

Der Rückstand, in Wasser gelöst, ergab nach der Behandlung mit SO^2 etc. in 2 Theile getheilt, durch Fällung mit HS in der einen wie in der andern Hälfte je 140 Milligrm. AsS^3. Die Bestimmungen der Arsensäure neben der arsenigen Säure auf dem angegebenen Wege ergaben also Resultate, die nur um ein weniges höher ausfallen, als diejenigen, welche durch directe Fällung der AsO^3 erzielt werden.

Bestimmung der Arsensäure in arsens. Ammoniak-Magnesia als Arsensulfür.

Wird das arsenhaltige Fuchsin mit der NaCl- und SO^3-Mischung destillirt, um AsO^3 im Destillate zu erhalten, die AsO^5 im Rückstande durch SO^2 reducirt und durch HS gefällt, so enthält der durch letzteres aus Fuchsinlösungen erhaltene Niederschlag neben AsS^3 noch ziemlich viel Farbstoff, der weder durch die Behandlung mit HCl und KO,ClO^5, noch durch rauchende NO^5, selbst bei Anwendung von ziemlichem Ueberschuss farblose Lösungen und nach Neutralisation mit Ammoniak sogar rothgelbe bis braungelb gefärbte Auflösungen giebt, aus denen durch Magnesiamixtur kein rein weisses Arsensäure-Doppelsalz sich niederschlägt. Wollte man das Auswaschen so lange fortsetzen, bis der Niederschlag rein weiss geworden, so würde eine zu grosse Menge Waschwasser verbraucht und die Resultate müssten in Folge der merklichen Löslichkeit der arsensauren Ammoniak-Magnesia viel zu niedrig ausfallen, da auf die Wasch-

wässer die Correction nach Fresenius nicht ausgedehnt werden darf. Ich zog es desshalb vor, das Auswaschen nur so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser, mit NO^5 neutralisirt, durch Silberlösung nur noch opalisirend wurde.

Alsdann wurde der etwas gefärbte Niederschlag bei 110° C. getrocknet, sammt Filter mit etwa 30 Grm. Schwefelsäure von 1,61 in einem Kochkolben übergossen, nach einigen Stunden mit der 8—10fachen Menge Wasser gemischt, die Mischung mit SO^2 gesättigt und nach deren Verjagung im Filtrate durch HS das Arsen als AsS^3 gefällt. Aus letzterm wurde dann das arsensaure Doppelsalz berechnet, wobei es sich ergab, dass diese Correction gerechtfertigt war, indem die Menge des dem Niederschlage beigemischten Farbstoffes das Resultat nothwendig alteriren musste.

Versuchs-Gruppe 18. Solut. arsenic. Fowleri von frischer Bereitung 10 C.C. gaben:

	Milligrm.	
a) direct durch HS gefällt	137 AsS^3	= 110,268 AsO^3
	138 „	= 111,073 „
b) nach Ueberführung in AsO^5 durch Magnesiamixtur gefällt und auf AsO^3 berechnet		112,285 „
		und 112,025 „
c) nach d. Ueberführung in AsO^5, durch SO^2 reducirt u. durch HS gefällt	143 „	= 114,797 „
	und 148 „	= 119,122 „
d) Arsens. Ammoniak-Magnesia, aus 10 C.C. Solut. arsenical. Fowleri erhalten, durch SO^2 reducirt u. durch HS gefällt	150 „	= 120,732 „

138 AsS^3 = 111,073 AsO^3;
145 AsS^3 = 116,707 AsO^3 und 140 AsS^3 = 112,683 AsO^3.

Im Mittel 142,3 Milligrm. AsS^3 = 114,076 Milligrm. AsO^3.

Es dürfte damit der Beweis geliefert sein, dass Arsensäure, wie arsensaure H^4NO-MgO auch in Form von AsS^3 bestimmt werden können.

Qualitative Nachweisung der AsO^3 und AsO^5 im käuflichen Fuchsin.

Werden 1—2 Grm. Fuchsin in einer Retorte mit der oben angegebenen NaCl- und SO^3-mischung übergossen und in der schon beschriebenen Art und Weise erhitzt, so kommt die tief dunkelgelbrothe Flüssigkeit unter starkem Schäumen in Kochen. Das Destillat ist, wenn das Ueberschäumen durch Mässigen der Erhitzung vermieden wird, farblos. Bei 150° C. wird die Destillation abgebrochen. Das Destillat giebt mit HS eine starke Trübung und nach kurzer Zeit gelbe Flocken von AsS^3, während die Flüssigkeit farblos wird.

Der Rückstand in der Retorte, in dem 3—4 fachen Gewichte heissen Wassers gelöst, wird mit der aus 20 Grm. NaO, S^2O^2 entwickelten SO^2 gesättigt, wobei die Farbe der Flüssigkeit eine hellrothgelbe wird. Nach einer mehrstündigen Digestion im Wasserbade in demselben Gefässe mit aufgesetztem Kautschukpfropfen und der 2mal rechtwinklig gebogenen Glasröhre gekocht nimmt mit dem Entweichen der SO^2 die Flüssigkeit wieder eine tiefbraunrothe Farbe an. Sobald HS keine SO^2 mehr in derselben anzeigt, wird filtrirt und mit HS-gas gesättigt.

Nach 12stündiger Digestion hatte sich aus der dunkelrothgelben Flüssigkeit ein schmutzigvioletrother Niederschlag abgesetzt, der auf einem Filter gesammelt und solange ausgewaschen wird, bis die Waschwässer nur noch schwach rosenroth gefärbt waren. Dieser Niederschlag musste AsS^3 durch Farbstoff verunreinigt enthalten. Die dann abfiltrirte Flüssigkeit gab nach Entfernung des HS durch Erwärmung bei Behandlung mit Zink und verdünnter SO^3 ein Wasserstoffgas, welches durch AgO, NO^5-Lösung streichend nur wenige schwärzliche Flöckchen von AgS abschied, während in der Lösung keine Spur von Arsen nachweisbar war. Schwefelwasserstoff hatte mithin alles Arsen gefällt.

Der schmutzigvioletrothe Niederschlag durch HS wurde theils durch HCl, und KO, ClO^5 theils durch NO^5 oxydirt, ohne dass es gelang farblose saure Lösungen zu erhalten.

5*

Als die gelbgefärbte Lösung mit H^3N alkalisch gemacht und durch Magnesia-Mixtur gefällt wurde, erschien die überstehende Flüssigkeit rothgelb bis braunroth.

Die qualitative Untersuchung ergab demnach einen Gehalt sowohl von arseniger Säure als von Arsensäure.

Quantitative Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsensäure in zwei Fuchsinsorten.

Die Versuche 20 und 21 (deren Einzelnheiten a. a. O. genau mitgetheilt sind*) ergaben in Fuchsin I (aus einer Fabrik bezogen)

		nach 20	nach 21	im Mittel
Arsenige Säure	AsO^3	2,045 Proc.	2,102 Proc.	2,073 Proc.
Arsensäure	AsO^5	8,121 „	7,066 „	7,593 „ .

In Fuchsin II (von einer Stuttgarter Droguerichandlung bezogen) wurden gefunden:

		nach Versuch 22	und 23	im Mittel
Arsenige Säure	AsO^3	0,697 Proc.	1,309 Proc.	1,008 Proc.
Arsensäure	AsO^5	4,803 „	4,138 „	4,471 „

Die zur quantitativen Untersuchung benutzten Fuchsinmengen betrugen bei Fuchsin I 4,335 und 4,232 Grm. Bei Fuchsin II 3,115 und 3,380 Grm. Die beiden untersuchten Fuchsin-Sorten enthielten sonach beide Säuren des Arsens in wechselnden Mengen. Der Grund liegt in der Gewinnung des Fuchsins selbst, dessen concentrirte Lösungen ohne zu rühren bis zur Trockne eingedampft werden.

H. L.

---

*) Mit einer Mischung von 45 Grm. NaCl, 135 Grm. SO^3 von 1,61 und 30 Grm. Wasser destillirt, im Destillate die AsO^3 durch HS gefällt. Der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit SO^2 behandelt, dann die reducirte AsO^3 durch HS gefällt, das violete AsS^3 mit HCl und KO,ClO^5 oder mit NO^5 oxydirt, die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt. Das Arsendoppelsalz wurde wie oben angegeben reducirt, durch HS die AsO^3 gefällt etc.

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Die Stahlquelle zu Wassenach im Brohlthale.

Der Wassenacher Stahlbrunnen befindet sich in südöstlicher Richtung, ½ Stunde vom Laachersee entfernt in einem Seitenthale des romantischen Brohlthales, dem sog. Thale von Tönnisstein, welches ganz aus vulkanischem Tuff gebildet ist. Die seit langer Zeit bekannte Quelle liegt in einer Höhe von 716 Fuss über dem Meeresspiegel und ist kürzlich mit einer neuen Steinfassung versehen und im Auftrage der Brunnenverwaltung chemisch untersucht worden. Das Wasser des Stahlbrunnens hat einen angenehmen, prickelnden, eisenartigen Geschmack. Die Quelle liefert in 1 Minute 6,3 Liter Wasser, welches in 24 Stunden 9072 Liter ausmacht. Mit dem Wasser entströmt der Brunnenröhre freies Gas in erheblicher Menge, denn die Quelle liefert in 24 Stunden 6840 Liter freie Kohlensäure und steht somit die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers zu der Menge des von ihr gelieferten Gases wie 100 : 75,4. Temperatur des Wassers 9°,2 R. spec. Gewicht 1,0027.

Nach der Analyse vom Prof. Fresenius enthalten 1000 Theile des Wassers:

Schwefelsaures Kali	0,05444
Chlorkalium	0,03575
Chlornatrium	0,00911
Salpetersaures Natron	0,00102
Phosphorsaures „	0,00040
Kohlensaures Lithium	0,00030
„ Natron	0,63123
„ Ammon	0,00281
„ Baryt	0,00009
„ Strontian	0,00120
„ Kalk	0,37582
„ Magnesia	0,70976
„ Eisenoxydul	0,03630
„ Manganoxydul	0,00269
Kieselsäure	0,04107
Summe der festen Bestandtheile	1,90214
Halbgebundene Kohlensäure	0,81568
Freie Kohlensäure	2,33600
Summa	5,05382.

Die Wassenacher Stahlquelle steht am nächsten von bekannten Eisenwässern dem Weinbrunnen zu Bad Schwalbach. *R. Bender.*

Modification des Verfahrens, mittelst Baryt aus der atmosphärischen Luft Sauerstoffgas zu bereiten.

Gondolo (Compt. rend.) empfiehlt, um grössere Mengen Sauerstoff aus der Luft zu bereiten, folgenden Apparat als den einfachsten:

Eine eiserne Röhre, inwendig mit Magnesiakitt ausgekleidet und von aussen mit Asbest umgeben, wird in einen Ofen von Ziegelsteinen gelegt, welcher mit Vorrichtungen versehen ist, die Temperatur zu ändern und mit leichter Mühe eine gelinde und lebhafte Rothgluth hervorzubringen. Die Röhre wird mit einem Gemisch von Baryt, Kalk und Magnesia gefüllt, welchem, um das Zusammensintern zu verhindern, eine kleine Menge mangansaures Kali zugesetzt ist.

Bei schwacher Rothgluth absorbirt bekanntlich der Baryt in einem Luftstrome Sauerstoff und bildet damit Baryumhyperoxyd, aus welchem man die eine Hälfte des Sauerstoffs durch stärkeres Erhitzen wieder austreiben und auffangen kann. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 252—253.*).

B. E.

Einfluss des Wassers auf einige Silicatgesteine.

A. Cossa (Ricerche di Chim. mineral. Udine 1868) hat einige Versuche über den zersetzenden Einfluss des Wassers auf Silicatgesteine angestellt.

Die fein gepulverten Gesteine wurden mit dem 25 fachen Gewicht destillirten Wassers 10 Tage lang bei 17 — 18° C. behandelt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand gelöst, nochmals filtrirt, dies Filtrat mit wenig Salzsäure eingetrocknet und der Rückstand als Chlorüre gewogen.

Untersucht wurden Gneisse, Syenite, Feldspathporphyre, Resinite, Perlite, Phonolithe, Trachyte, Granite, Feldspäthe und Basalte von den verschiedensten Fundorten.

Den meisten Rückstand hinterliess Feldspath = 0,35 pC., dann Phonolith 0,326 pC., Basalt = 0,1271 pC., ein Gneiss = 0,125 pC. Die übrigen Rückstände bewegten sich abwärts bis auf 0,0562 pC. bei einem Resinite.

Nur einige dieser Rückstände wurden der Spectralanalyse unterworfen, jedoch ohne bemerkenswerthes Resultat. (*Journ. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 381—383.*). *B. E.*

Ueber die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser.

A. Cossa (Ric. di Chim. min.) hat einige Versuche in dieser Richtung mit natürlich vorkommenden kohlensauren Kalken gemacht, da es zur richtigen Beurtheilung grosser geologischer Erscheinungen, die von der Löslichkeit des kohlensauren Kalks abhängen, allerdings nicht genügt, nur den Löslichkeitscoëfficient für reinen gefällten kohlensauren Kalk zu wissen, denn die Dichtigkeit des in der Natur abgelagerten ist ja verschieden und ungleich.

Die Proben wurden sehr fein gepulvert in dem kohlensauren Wasser schwebend erhalten, und letzteres durch Hindurchleiten von Kohlensäure auf dem Sättigungsgrade erhalten.

Von 1000 Th. solchen Wassers wurden gelöst: künstlich gefällter kohlensaurer Kalk: 0,950 Th., carrarischer Marmor 0,855 bis 1,181 Th.

Von den übrigen so behandelten Gesteinen, Kreide, Doppelspath, Kalkspathe, Dolomite, oolithischer Kalk, dolomitischer Kalk lösten 1000 Th. kohlensaures Wasser 0,573 bis 1,252 Th. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 125—126.*). *B. E.*

Ueber phosphorsauren Kalk und die Bedeutung des Apatits als Gemengtheil der krystallinischen Felsarten.

Im Lahn- und Dillthale in Nassau kommen natürliche Kalkphosphate in so grossen Lagern vor, dass die dortige Production im letzten Jahre annähernd 1,250,000 Ctr. betrug. Th. Petersen forschte der Verbreitung der Phosphorsäure in den Nachbargesteinen nach und giebt über die Abstammung der Phosphorsäure folgende Erklärung ab:

Die Phosphorsäure ist (als Apatit) in dem in der Lahngegend reichlich vorhandenen Diabas (und Hyperit) in beträchtlicher Menge vorhanden und das in erster Linie vom Diabas sich ableitende metamorphische Sedimentgestein, der phosphorsäurereiche Schalstein, hat seine Phosphorsäure offenbar dem

Diabas zu verdanken. Der Schalstein wurde im Laufe der Zeit weiter ausgelaugt und phosphorsaurer Kalk nunmehr an einzelnen Orten massenweise abgelagert.

Der nassauische Schalstein ist wesentlich nur ein metamorphosirter Diabastuff. Der Schalstein bildet gewöhnlich das Hangende, devonischer Kalk das Liegende vom Phosphorit und vielfach dienten die Klüfte des Kalks zur Lagerstätte des Staffelits. Der Staffelit erscheint offenbar als Auslaugungsproduct des Schalsteins.

Die Phosphorsäure, resp. der phosphorsaure Kalk ist überhaupt als ein überaus häufiger Gemengtheil der krystallinischen Felsarten (gemeiniglich als Apatit) anzusprechen, ganz besonders der plutonischen und vulkanischen, wo das Vorhandensein fast zur Regel wird. Die mikroskopischen Schliffe zeigten meist sehr deutliche Apatitkryställchen; und auch sehr schwer erschliessbaren Gesteinen kann die Phosphorsäure schon durch mässig concentrirte Salpetersäure entzogen werden.

Verf. bedient sich zur Analyse der natürlichen Kalkphosphate, auch der Apatite, stets einer Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., mit 3 Th. Wasser verdünnt. Salzsäure ist zu vermeiden, da sie etwas lösend auf das phosphormolybdänsaure Ammon einwirkt. Dann wendet er auch stets mindestens die 50 fache Menge Molybdänsäure auf die muthmaassliche Phosphorsäure an, erhitzt anfänglich zum Sieden, lässt dann mehre Stunden in gelinder Wärme und noch einen halben Tag in der Kälte stehen, bevor die Filtration des Niederschlags vorgenommen wird. Die für solche Zwecke bereit gehaltene salpetersaure Molybdänsäureauflösung enthält 5 Grm. Molybdänsäure in 100 C.C.

Eine schöne Methode der Prüfung auf Phosphorsäure von Bunsen beruht auf der Bildung von Phosphorwasserstoff mit Hilfe von Natrium. Schmilzt man also eine Probe trocknes, am besten geglühtes, phosphorsauren Kalk enthaltendes Gesteinspulver mit Natrium zusammen, so bildet sich Phosphorcalcium, welches schon beim Anhauchen Phosphorwasserstoff entwickelt. Enthielt die Probe Schwefel oder Schwefelsäure, so wird auch Schwefelnatrium gebildet, die Schwefelprüfung auf Silber kann also gleichzeitig angestellt werden. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 145—152.*).

B. E.

Ueber die Prüfung der Schwefelkiese.

Der Sicilianische Schwefel war bis vor wenigen Jahren fast die einzige Quelle für die Fabrikation der Schwefelsäure. Frankreich verbraucht jährlich mehr als 30 Millionen Kilogrm. Schwefel. Da die Verarbeitung des Schwefels eine sehr einfache und die Verbrennung desselben eine fast vollständige war, so legten die Industriellen wenig Werth auf die von Desormes im Jahre 1810 begonnenen und von Perret im Jahre 1833 wieder aufgenommenen Versuche, die Schwefelsäure durch Rösten der Schwefelkiese zu gewinnen. Erst die enorme Preissteigerung des Schwefels im Jahre 1860 veranlasste die Verwendung der Schwefelkiese zur Darstellung der Schwefelsäure, welche auch nach vielen Schwierigkeiten gelang und jetzt allgemein geworden ist.

Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Verwendung der Schwefelkiese zur Darstellung der Schwefelsäure zeigen, sind verschiedener Natur. Während nemlich der natürlich vorkommende Schwefel fast so vollständig verbrennt, dass der Fabrikant auf den etwaigen Verlust keine Rücksicht nimmt, verbrennt dagegen der Schwefelkies so unvollständig, dass sich trotz der besten Oefen in den Röstrückständen fast der zehnte Theil des Schwefels vorfindet. Gegen diesen Verlust an Schwefel muss der Fabrikant fortdauernd ankämpfen und ist desshalb gezwungen, fast täglich den Schwefelgehalt in den Röstrückständen zu bestimmen. Die Bestimmung des Schwefels in den Rückständen und auch in dem Schwefelkiese selbst geschieht durch Behandlung des fein gepulverten Materials mit Königswasser und Fällung der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryum als schwefelsauren Baryt. Diese Bestimmungsmethode, so genaue Resultate dieselbe auch giebt, erfordert leider 2—3 Tage. Sie ist eine chemische Analyse, aber keine technische Probe. Nimmt man statt des Königwassers ein Gemisch von Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure, so geht zwar die Oxydation des Schwefels rascher vor sich, aber die Resultate sind nicht so genau, da ein kleiner Theil des Schwefels sich als Chlorschwefel der Bestimmung entzieht. Handelt es sich um den Einkauf von Schwefelkiesen, so muss die beste, wenn auch längste Bestimmungsmethode in Anwendung kommen, da es sich um Millionen von Kilogrammen dreht. Etwas anderes ist es, wenn sich der Fabrikant öfter von dem Gange der Verbrennung überzeugen will und desshalb Schwefelbestimmungen vornehmen muss, welche in kürzester Zeit möglichst genaue Resultate geben.

Eine solche technische Probe hat Pelouze im Jahre 1861 angegeben. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Kaliumchlorats den in den Schwefelmetallen vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure bei Gegenwart eines kohlensauren Alkalis überzuführen. Erhitzt man also gewogene Mengen von titrirter Soda, fein gepulverten Schwefelkieses und von Kaliumchlorat, so geht die ganze Menge des Schwefels in Natriumsulfat über und der Verlust an Soda, welchen man volumetrisch bestimmt, entspricht dem in dem Schwefelkiese enthaltenen Schwefel. Diese von Pelouze angegebene Probe wurde in kurzer Zeit von allen Industriellen adoptirt, aber auch eben so schnell wieder als ungenaue Resultate gebend verlassen.

J. Kolb hat nachgewiesen, dass, um so weniger der zu untersuchende Schwefelkies Schwefel enthält, die analytischen Resultate ungenauer werden. Um die Fehlerquellen zu vermeiden, muss man sich die Frage vorlegen, in welcher Weise die chemische Reaction stattfindet, wenn Schwefelkies, Kaliumchlorat und Soda auf einander einwirken. Zuerst bildet sich Eisensulfat, welches durch die Soda in Eisenoxyd und Natriumsulfat zersetzt wird. Diese Zersetzung findet statt, wenn die obengenannten Substanzen im trocknen Zustande gemischt werden und bei höherer Temperatur. Oder findet diese Zersetzung nur bei Gegenwart von Wasser statt? Erhitzt man ein Gemisch, bestehend aus 1 Aeq. Schwefelkies, 2 Aeq. Soda und einem Ueberschuss von Kaliumchlorat, so darf die Schmelze keine CO^2 enthalten, wenn die Doppelzersetzung vollständig eingetreten ist, während die ganze Menge der CO^2 gefunden werden muss, sobald die Zersetzung nur bei Gegenwart von Wasser stattfindet. Kolb fand, dass ein Theil der CO^2 in der Hitze fortgeht, der andere sich bei Zusatz von Wasser entwickelt. Hieraus folgt, dass sich ein Theil als Eisensulfat bis zu dem Augenblick vorfindet, wo das Wasser auf die Schmelze zu wirken beginnt. Sobald die Temperatur des Gemisches die Rothgluth erreicht, kann wahrscheinlich ein Theil des Eisensulfats zersetzt und dadurch das auf volumetrischem Wege zu bestimmende Endresultat alterirt werden.

Da die Anwendung des Kaliumchlorats eine genaue Regulirung der Temperatur ausschliesst und andererseits ein Vermischen des Kaliumchlorats mit Kochsalz einzelne Theile des Schwefelkieses der Reaction entziehen kann, ferner auch noch andere Fehlerquellen, so z. B. die Bildung von kieselsauren Doppelverbindungen aus der stets im Schwefelkiese

enthaltenen Kieselsäure, störend wirken, so ersetzte Kolb das Kaliumchlorat durch ein anderes Oxydationsmittel, durch das Kupferoxyd. Erhitzt man ein Gemisch von fein gepulvertem Schwefelkies und Kupferoxyd an der Luft, so hat man den ganzen Schwefelgehalt als Kupfersulfat in der Schmelze. Bei der Bestimmung des Schwefels in dem gerösteten Schwefelkiese verfährt J. Kolb folgendermaassen.

Es werden 5 bis 10 Grm. des gerösteten und feingepulverten Schwefelkieses mit circa 50,0 Kupferoxyd und 5,0 titrirte Soda gemischt und in einer eisernen Schale vorsichtig erhitzt, so dass eine Zersetzung des sich bildenden Sulfats vermieden wird. Die Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und die restirende Soda volumetrisch bestimmt. Die verbrauchte Menge der angewandten titrirten Soda entspricht der ganzen Menge des in dem gerösteten Schwefelkiese vorhandenen Schwefels. Controlanalysen, welche Kolb auf gewichtsanalytischem Wege mit denselben Materialien anstellte, zeigten, dass die von ihm modificirte Methode von Pelouze genaue Resultate giebt. (*Journ. d. pharm. et d. chim. Decbr. 1869.*). *Sch.*

Einfaches Verfahren, aus alten Silberbädern der Photographen das Silber wieder zu gewinnen.

Nach Robinson in Dublin versetzt man eine Oxalsäurelösung mit soviel NaO, CO^2, dass sie entschieden alkalisch reagirt. Das Silberbad wird ebenfalls mit NaO, CO^2 schwach alkalisch gemacht und ihm dann soviel von der oxals. Natronlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das auf dem Filter gesammelte und getrocknete $2\,AgO, C^4O^6$ wird mit gleichviel NaO, C^2O^4 gemischt und in einem Thontiegel in einem gewöhnlichen Ofen erhitzt; das Silber senkt sich als Regulus zu Boden und die Schlacke ist frei von Silber. (*Photogr. Archiv, Januar 1870, S. 24; daraus in Jahrb. f. Pharm. 33. Bd. 2. Heft, S. 83.*).

C. Schulze.

II. Pharmacognosie.

Die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (der persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren).

W. Stein beschäftigt sich seit längerer Zeit damit, eine Methode zur Erkennung und Unterscheidung der Farben auf der Faser zu finden; da es ihm nicht gelang, Quercitrongelb von Beerengelb mit Sicherheit zu unterscheiden, so wurde er zu eingehenderer Untersuchung der Rhamnusfarbstoffe veranlasst, deren Resultate er veröffentlichte.

Frühere Arbeiten lassen erkennen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeeren giebt, olivengrüne, die für nicht völlig reif, und dunkelbraune, die für reif gehalten werden. Ob diese Annahme richtig, oder die Verschiedenheit durch Abstammung von verschiedenen Rhamnusarten bedingt ist, lässt sich mit Sicherheit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

W. Stein verwendete olivengrüne Beeren und hat ausser 2 pC. in Petroleumäther löslichen Fettes folgende Stoffe aus ihnen abgeschieden:

1) Rhamnin, einen in Wasser löslichen Farbstoff;
2) Rhamnetin, einen in Wasser unlöslichen Farbstoff;
3) Rhamningerbstoff;
4) Rhamninferment, stickstoffhaltig und
5) Rhamningummi.

Das Rhamnin ist spaltbar durch Säuren und das erwähnte Rhamninferment (nicht durch Emulsin und Malzaufguss) in Rhamnetin und ein Saccharid, welches wahrscheinlich mit dem Rhamningummi identisch ist.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässrigen Lösung des Rhamnins nicht oder nur ungenügend gefärbt. Die Färbung erfolgte jedoch sehr befriedigend, wenn dieser Lösung etwas Rhamninferment beigemischt wurde.

Beim Färben mit Rhamnusbeeren verbindet sich also das Rhamnetin und nicht das Rhamnin mit der Faser. Da die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an

Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen, so ist damit zugleich das Mittel angedeutet, durch welches man dieselben nutzbar machen kann. (*Journ. f. pr. Ch. 1868. III. Bd. S. 97 — 106.*).

Rhamnin, Rhamnetin und Rhamningummi finden sich neben einander in den olivenfarbigen Rhamnusbeeren vor. W. Stein hat sowohl das durch Spaltung erhaltene, als auch das direct aus Beeren gewonnene Rhamnetin untersucht. Die grösste Schwierigkeit besteht in der vollkommenen Reindarstellung der Substanzen, namentlich in der Entfettung des Rhamnetins. Mit dem Quercetin zeigt dasselbe keinerlei in's Gewicht fallende Verschiedenheiten, so dass Stein glaubt, die Identität beider Stoffe aussprechen zu dürfen. Will man dies nicht, so ist das Rhamnetin wenigstens als isomer mit Quercetin anzusehen.

Das Rhamningummi wird, im Vacuum getrocknet, als amorpher, gelblich gefärbter Rückstand erhalten. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 1—9.*). *B. E.*

W. Gintl, die Bestandtheile der Blätter von Fraxinus excelsior L.

50 Pfund gegen Ende des Frühjahrs gesammelter und getrockneter Blätter wurden mit siedend heissem Wasser erschöpft, das Infusum erst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig fractionirt gefällt, der Rest der gelösten Stoffe durch Ammoniak aus der Flüssigkeit abgeschieden, die einzelnen Niederschläge meist durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Filtrate im Wasserbade, schliesslich im Vacuum concentrirt, dann die einzelnen Stoffe nach anzugebenden Methoden abgeschieden und auf geeignete Weise gereinigt.

Aus den Niederschlägen der ersten Fractionen wurden erhalten: neben Fett, Pectin und einem harzartigen Körper eine ansehnliche Menge einer krystallisirbaren Säure und eine nicht unbedeutende Menge eines eigenthümlichen Gerbstoffs; über beide behält sich Gintl weitere Mittheilungen vor.

Aus den mit Bleiessig entstandenen Niederschlägen, wie oben behandelt, wurde ein Filtrat erhalten, in welchem Weingeist einen Niederschlag erzeugte, der durch Umkrystallisiren

und Entfärben mit Thierkohle gereinigt wurde. Die zuletzt erhaltenen Krystalle wogen über 10 Grm. und waren völlig klar und farblos. Sie wurden krystallographisch bestimmt und die Winkel gemessen. Aus den Analysen und dem sonstigen chemischen und physikalischen Verhalten ging mit Bestimmtheit hervor, dass diese Substanz mit dem von Scherer in der Fleischflüssigkeit entdeckten Inosit identisch ist.

Die Formel $C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$ für den krystallisirten Inosit wird der Formel $C^{12}H^{16}O^{16}$ vorgezogen, da 4HO leicht und höchstens bei 110° C. entweichen.

Es wird darauf hingewiesen, dass der Inosit aus den Pflanzen wohl unverändert in den Thierkörper übergehen dürfte, und aller in dem Thierorganismus nachweisbare Inosit aus den Pflanzen stamme, da derselbe ein nicht seltener Pflanzenbestandtheil sei.

Wie bekannt, ist von Vohl die Identität des von ihm in den unreifen Früchten von Phaseolus vulgaris aufgefundenen Phaseomannits mit dem Inosit nachgewiesen worden. Ferner ist es nach W. Marmé nicht unwahrscheinlich, dass der Inosit sich auch in den unreifen Schoten von Pisum sativum L., in den Früchten von Lathyrus lens K., von Robinia pseudacacia L., in den Köpfen von Brassica oleracea capitata L. u. a. Pf. vorfinde.

Aus dem Schwefelblei derselben Niederschläge durch Behandlung mit siedendem Weingeist wurden nach wiederholtem Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren 0,5 Grm. reine Kryställchen erhalten, die als Quercitrin erkannt wurden, obgleich nur die Substanz selbst analysirt und der geringen Menge wegen nicht auch die Spaltungsproducte Quercetin und Zucker näher untersucht werden konnten.

Nach dem vollständigen Ausfällen des Infusum mit Bleizucker und Bleiessig resultirte eine fast wasserklare Flüssigkeit, in der durch Ammoniak ein ziemlich bedeutender Niederschlag entstand. Dieser wurde ausgewaschen, mit Kohlensäure unter Wasser zersetzt, das Filtrat durch HS völlig von Blei befreit und im Wasserbade, später im Vacuum eingeengt. In der syrupdicken Masse entstand nach längerem Stehen eine Menge kleiner, nadeliger Krystalle, die durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt und durch

wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden. Es wurden nahezu 60 Grm. völlig reiner Substanz erhalten, die zweifellos als Mannit auch durch die Elementaranalyse erkannt wurde.

Dieser Körper, ohnehin ein gemeinsamer Bestandtheil der Oleaceen Lindl., ist speciell in der Rinde v. Fraxinus excelsior L. schon durch Rochleder und R. Schwarz nachgewiesen worden. In der vom Mannit getrennten Mutterlauge fand sich ferner eine gummiähnliche, nicht weiter untersuchte Substanz, sowie nicht wenig Krümelzucker. Inosit konnte in derselben nicht nachgewiesen werden.

Fraxin und Fraxetin konnten in den Blättern nicht aufgefunden werden, ebenso wenig Chinasäure, und dürfte das von Stenhouse erhaltene Chinon von einem anderen in den Blättern vorkommenden Stoffe herrühren.

In der Rinde von Fraxinus excelsior L., gleichfalls im Frühlinge gesammelt, konnte Quercitrin nicht nachgewiesen werden. Dagegen fand sich neben dem als Rindenbestandtheil bereits sattsam bekannten Fraxin eine deutlich nachweisbare Menge von Fraxetin. (*A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1868; übergeg. i. Journ. f. pr. Chem. 1868. II. Bd. S. 491—500.*).

Aus weiteren Untersuchungen von W. F. Gintl ergiebt sich mit genügender Gewissheit, dass in den Blättern von Fraxinus excelsior optisch inactive Aepfelsäure enthalten ist. Diese Säure ist identisch mit jener Aepfelsäure, wie sie aus Monobrombernsteinsäure oder aus optisch unwirksamer Asparaginsäure erhalten werden kann. Ihr Vorkommen als Blattbestandtheil ist um so interessanter, als diese Säure bisher noch nicht fertig gebildet in der Natur aufgefunden worden ist. Eine geringe Menge ist wahrscheinlich als freie Säure im Zellsafte der Eschenblätter vorhanden, die bei weitem grössere Menge derselben aber als neutrales Kalksalz.

Von andern Säuren, welche gewöhnlich in Pflanzen vorkommen, wurde ausser Schwefelsäure und Phosphorsäure in normalen Mengen, nichts vorgefunden. Insbesondere konnte weder Oxalsäure noch Citronensäure, auf deren etwaiges Vorhandensein besonders geachtet wurde, nachgewiesen werden.

Ausser der reinen Säure wurden dargestellt und analysirt: das Silbersalz, das Bleisalz, Barytsalz, Kalksalz und das saure Ammonsalz.

Aus den Analysen der Säure wurde folgende Formel gefunden $C^4H^6O^5$; für das saure Ammonsalz $= C^4H^5(H^4N)O^5$, für die übrigen Salze im wasserfreien Zustande $C^4H^4M^2O^5$.

Diese Formeln stimmen mit den Formeln der Aepfelsäure und der Aepfelsäuresalze anderer Autoren völlig überein. (*Auszug a. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1869 im Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 489—501.*) *B. E.*

Historische Notizen über Manna.

In der Sitzung der pharmaceutischen Gesellschaft in London am 3. November 1869 hielt der berühmte Pharmacognost Daniel Hanbury einen sehr interessanten Vortrag über Manna, dessen Uebersetzung hier folgt.

Was auch immer die wahre Natur der sogenannten biblischen Manna, welche den Juden in der Wüste zur Nahrung diente, gewesen sein mag, der Name Manna wurde in späteren Zeiten gebraucht, um gewisse zuckerhaltige Ausschwitzungen aus den Stämmen, Zweigen und Blättern von Pflanzen verschiedener Familien zu bezeichnen. So wird auf der Halbinsel Sinai eine süsse Substanz Manna genannt, welche ein Exsudat einer Tamariskenart ist, in Persien wurde eine Manna aus einer kleinen, stacheligen Leguminose Alhagi Maurorum gewonnen, in Kurdistan gab eine Stechpalme Manna.

Diese Substanzen wurden früher als Nahrungsmittel oder Arznei gebraucht und finden sich jetzt noch in kleinen Mengen in den Bazars des Orients. Die Ceder des Libanons, der Lärchenbaum, ein Cistus und gewisse Australische Species von Eucalyptus gaben zeitweise zuckerhaltige Ausschwitzungen, die auch für den Gebrauch gesammelt wurden. Die Manna der Jetztzeit hat bekanntlich eine ganz andere Abstammung, dieselbe ist ein Exsudat der Stämme und Zweige einer Eschenspecies, welche in Calabrien und in Sicilien kultivirt wird.

Obwohl nun jetzt ganz Europa mit dieser Manna versorgt wird, wird dieselbe in der früheren Geschichte Siciliens

nie als Landesproduct dieser Insel erwähnt und diese Thatsache veranlasste Daniel Hanbury, sich mit der Geschichte dieser Drogue zu beschäftigen. Colonel Jule, in Palermo wohnhaft, hat Hanbury in der anerkennungswerthesten Weise in seinen Forschungen unterstützt.

Der im Exodus beschriebene Mannaregen ist, wenn man ihn als eine einfache Erzählung einer wirklichen Thatsache betrachtet, durch kein bekanntes Phänomen zu erklären;*) die Ansicht, dass Manna nicht der Saft einer Pflanze sei, sondern dem Thau ähnlich vom Himmel fiele, ist sehr alt und findet sich noch jetzt im Orient. Die beiden Franziscaner-Mönche Angelus Palea und Bartholomäus ab Urbe Vetere waren die Ersten, welche durch den Versuch bewiesen, dass die Manna nicht vom Himmel fällt. Sie bedeckten nemlich verschiedene Manna-Eschen mit Tüchern und trotzdem bildete sich die Manna. Dieser einfache Beweis in Betreff der Entstehung der Manna wurde indess für so ketzerisch gehalten, dass der gelehrte Matthioli sich viel Mühe geben musste, um diese Erklärung mit der Schrift in Einklang zu bringen.

Daniel Hanbury beschäftigt sich in seinem Vortrage hauptsächlich mit der Beantwortung der Frage, wann zuerst Manna von der Manna-Esche gesammelt wurde. Die meisten arabischen Aerzte, deren Schriften erhalten sind, erwähnen die orientalische Manna, nie die von Calabrien und Sicilien. So spricht Ebn Beithar († 1248), welcher in Malaga geboren wurde, nicht von der sicilianischen Manna, obwohl Sicilien vor kaum 250 Jahren in den Händen der Saracenen gewesen war. Eine Thatsache jedoch scheint dafür zu sprechen, dass die Saracenen nicht ganz unbekannt mit der Production der Manna auf Sicilien gewesen sein können. Es existirt nemlich ein Berg in der Nähe von Cefalu, welcher arabisch Gibilmanna, wörtlich Manna-Berg heisst. Andere Berge auf der Insel führen den arabischen Namen Gibil. Ob nun das Wort manna in Folge der Occupation der Insel durch die Saracenen hinzugefügt worden ist, oder ob, was wahrscheinlicher ist, der ganze Name von den Arabern gebraucht wurde, weil die Bäume des Berges Manna lieferten, ist nicht sicher zu entscheiden. Im 13. Jahrhundert, als Sicilien unter der Herrschaft des Kaisers Friedrich II

*) Man vergleiche jedoch hierüber Archiv d. Pharmacie. II. R. Bd. 127. S. 284 und Bd. 134. S. 262.

war, wurden von diesem Herrscher eifrigst die Hülfsquellen des Landes entfaltet, auch in einem Document vom Jahre 1239 erwähnt, dass der Weinbau, die Einfuhr des Indigo und andere Pflanzen des Orients gepflegt wurden. Von der Manna ist nicht die Rede. Ebenso wenig erwähnt Pegolotti, ein Italiener, der im Jahre 1340 eine Art von Warenbuch herausgab und in einem Capitel desselben über Messina und Palermo spricht, die Manna als ein sicilianisches Product, sondern stellt bei Aufzählung von Artikeln, die in Messina pfundweise verkauft werden, neben Cubeben, Macis, Rhabarber und langen Pfeffer auch Manna als ein ausländisches Product.

Auch Giovanni di Antonio da Uzzano erwähnt in seinem Libro di Gabelli genannten Buche, welches circa im Jahre 1442 geschrieben ist, bei Aufzählung der Exportartikel Neapels und Calabriens neben Wein, Oel, Korn, Käse, Nüssen, Kastanien, Orangen, nicht die Manna. Die älteste Erwähnung der Manna als italienische Drogue findet sich in dem im Jahre 1488 gedruckten Compendium Aromatariorum von Saladinus, in dem nicht allein die verschiedenen Droguen genau beschrieben, sondern auch in einem Kalender die Kräuter, Blüthen, Samen, Wurzeln und Harze, welche in jedem Monate zu sammeln sind, namentlich aufgeführt werden. Den Monat Mai schliesst folgender Passus:

„Collige etiam in isto mense mannam tam in oriente quam in Calabria, quia tunc ros ille preciosus de celo cadit.“

Ein Zeitgenosse des Saladinus ist Giovanni Gioviano Pontano, der in seinem Werke liber Meteororum in einem Gedichte „de Pruina et Rore et Manna“ in eingehendster Weise die Einsammlung der Manna durch die calabrischen Bauern verherrlicht. In der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts blühte Raffaele Maffei, genannt Volaterranus, der in einem seiner Werke, in dem Commentarium Urbani, sich folgendermaassen äussert:

„Manna nostra aetate coepit in Calabria provenire: licet orientali inferior,“ d. h. also, man begann in dieser Zeit Manna in Calabrien zu sammeln, hielt diese aber für nicht so gut, als die aus dem Orient. Darin stimmen jedoch Saladinus, Pontano und Maffei überein, dass die Drogue lange Zeit hindurch nur in Calabrien und nicht in Sicilien gesammelt wurde. Auch spätere Autoren, wie Alberti in seiner Descrittione di tutta Italia, welches 1550

in Bologna veröffentlicht wurde, Garcia d'Orta (1563) und Christopher Acosta (1574) erwähnen theils die Manna als calabrisches Product theils stellen sie Vergleiche zwischen dieser und der orientalischen an.

Sehr bezeichnend ist es, dass Fazelli (1558) in seinem Buche über die Erzeugnisse Siciliens die Manna gar nicht erwähnt.

Die in diesen Zeiten gesammelte Manna war eine solche, welche durch freiwilliges Ausschwitzen der Stämme entstanden war. Dieselbe war selten und theuer. Man unterschied drei Sorten. Die beste war die aus den Blättern ausgeschwitzte und wurde Manna di foglia oder Manna di fronda genannt. Die zweite Sorte war die aus dem Stamm und Zweigen spontan ausgeschwitzte und wurde Manna di corpo genannt. Die dritte und schlechteste Sorte wurde vom Boden aufgesammelt.

Ungefähr um die Mitte des 16. Jahrhunderts wurde die Entdeckung gemacht, dass durch Einkerben der Stämme der Manna-Esche eine bedeutend grössere Ausbeute an Manna erzielt werden könnte. Die neue Gewinnungsmethode wurde nicht ohne Kampf allseitig angenommen, da man in der ersten Zeit nur die durch spontane Ausschwitzung erzeugte Manna für die richtige und allein wirksame Manna hielt. Annibale Briganti zeigte zuerst, dass beide Gewinnungsmethoden dieselbe Manna liefern. Der Neapolitaner Donatus Antonius ab Altomari benutzte des Ersteren Manuscript, um unter seinem Namen ein Pamphlet von 46 Seiten in Venedig im Jahre 1562 drucken zu lassen mit dem Titel: de Mannae differentiis ac viribus deque eas dignoscendi via ac ratione. Schon im Jahre 1691 producirte der einzige District von Campana und Bocchiglioro jährlich 30,000 Pfund, mit grossem Gewinn für die Producenten und mit 1100 Ducaten Steuer für die Regierung. Wann auf Sicilien der Handel mit Manna begann, ist nicht nachweisbar. In dem im Jahre 1697 erschienenen Museo di Fisica e di Esperienzi erwähnt Paolo Boccone aus Palermo, dass „Manna forzata" auch auf Sicilien gewonnen werde.

Hanbury recapitulirt am Schlusse seiner Abhandlung folgende Hauptergebnisse seiner Forschungen dahin, dass:

1) die schon vor Jahrhunderten in Europa bekannte Manna wahrscheinlich nur orientalische gewesen ist, dass

2) Manna von Fraxinus Ornus L. zuerst in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts in Calabrien gesammelt wurde, dass

3) das Einkerben der Stämme zur Vergrösserung der Ausbeute erst in der Mitte des 16. Jahrhunderts vorgenommen wurde, und dass

4) in Calabrien Manna viel früher als auf Sicilien gewonnen wurde. (*Pharmaceutical Journal and Transactions, Decemberheft 1869.*). *Sch.*

Das Carnaubawachs.

Dieser neue Handelsartikel stammt von der brasilianischen Carnaubapalme Copernicia cerifera.

Ihre jungen Blätter haben einen grünlichen wachsartigen Ueberzug; man schüttelt die dem Stamme entnommenen Blätter, sammelt das abfallende Wachs und schmilzt es in eine Masse zusammen.

Das Carnaubawachs ist gelb, mit einem Stich ins Grüne, weit härter als Bienenwachs, von 0,99907 spec. Gew., etwa 84° C. Schmelzpunkt und gegen 0,14 Proc. Aschenbestandtheilen. Weingeist entzieht dem Wachs 31,5 Proc. Lösliches, welches aus Melissin von 86° C. Schmelzpunkt besteht. (*Journ. f. pract. Chemie 1869, Bd. II. S. 62—64.*). *B. E.*

Vergl. Archiv d. Pharm. 1868. Bd. 134. S. 259—262.

H. L.

C. Literatur und Kritik.

Aug. Wilh. Hofmann, Gedächtnissrede auf Thomas Graham, gehalten am 11. Dec. 1869 in der General-Versammlung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Abdruck aus den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft; Berlin, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Harrwitz u. Gossmann 1870. 30 Seiten in gross Octav. Mit einem photographischen Porträt und einem Facsimile Graham's.

Thomas Graham wurde am 21. December 1805 in Glasgow geboren; er starb am 16. Septbr. 1869.

„Sein Name besitzt einen glockenhellen Klang in den Ohren der Zeitgenossen und sein Andenken ist in den zahlreichen und wichtigen Entdeckungen, mit denen er die Wissenschaft bereicherte, für alle Zeiten gesichert."

Sein Werk, die Elemente der Chemie, trug den Namen des Verfassers in alle Welttheile. In unserem Vaterlande ist die treffliche Bearbeitung von Fr. Jul. Otto noch immer das am weitesten verbreitete und geschätzteste Lehrbuch, zu dessen neuen Auflagen Männer wie Kopp, Buff, Zamminer, Kolbe und Fehling ihre Kräfte geliehen haben.

Graham's erste Arbeiten gehen bis auf das Jahr 1826 zurück, in welchem wir den 21jährigen Jüngling einen Aufsatz über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten veröffentlichen sehen. An diesen Aufsatz reihen sich Untersuchungen über die Reibungswärme, über die begrenzte Ausdehnung der Atmosphäre, über Salpeterbildung, über Ausnahme der Regel, dass Salze in heissem Wasser löslicher sind als in kaltem, über den Einfluss der Luft auf die Krystallisation der Salzlösungen. Die erste grössere chemische Abhandlung Graham's (1831) betrifft die Bildung chemischer Verbindungen gewisser Salze mit Alkohol, ähnlich denjenigen, welche sie mit Wasser erzeugen.

Eine der schönsten Arbeiten Graham's ist seine klassische Untersuchung über die verschiedenen Phosphorsäuren (1833). Der Dreiklang: Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure schlägt zum ersten Male an unser Ohr. Erscheinungen, deren Räthselhaftigkeit jeden Versuches der Erklärung gespottet hatte, wie die (im Augenblick jedem Schüler verständliche) Erfahrung, dass sich bei der Vermischung von neutralem Silbernitrat mit alkalischem Natriumphosphat eine saure Flüssigkeit bildet, sind einfache und naturnothwendige Folgerungen der neuen Theorie der Phosphorsäuren.

Seine schönen Untersuchungen über den Phosphorwasserstoff, über die Constitution der oxals., salpeters., phosphors. und schwefelsauren Salze und der Chloride erschenen 1836.

Die 40ger Jahre bringen eine Reihe kleinerer Arbeiten, so über die Darstellung des chlorsauren Kalis, über die Verbindungswärme, Verwerthung der Kalkrückstände der Gasfabriken, die Zusammensetzung der schlagenden Wetter in den Kohlengruben von Newcastle, über ein neues eudiometrisches Verfahren. Im Jahre 1851 Versuche über Aetherbildung.

Die umfassendsten Arbeiten Graham's und diejenigen, in denen sich das eigenartige Genie dieses Forschers, die Grossartigkeit seiner

Naturanschauung, die eiserne Logik seiner Methode und die zähe, vor keiner Schwierigkeit zurückschreckende Ausdauer mit besonderer Klarheit spiegelt, bewegen sich auf dem Gebiete der Molecularchemie. In der langen Reihe der während mehr als 30 Jahre fortgesetzten Experimentaluntersuchungen auf diesem Felde, deren jede die naturwüchsige Frucht der vorhergehenden ist, hat sich Graham ein Denkmal gesetzt, auf dem sein Name von den spätesten Enkelgeschlechtern mit Bewunderung gelesen werden wird. Die Erscheinungen der Diffusion der Gase und der tropfbaren Flüssigkeiten machen zum grossen Theile den Gegenstand dieser Untersuchungen aus. Die berühmte Abhandlung über die Diffusion der Gase eröffnet den Reigen im Jahre 1836. An eine isolirte Erfahrung Döbereiner's anknüpfend, welcher beobachtet hatte, dass sich in einem mit Wasserstoff gefüllten gesprungenen Cylinder, der in der Wasserwanne umgestülpt war, das Niveau der Flüssigkeit über den äusseren Wasserspiegel erhob, untersuchte Graham die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserstoff und Sauerstoff durch eine feine Oeffnung in dünner Wand in den leeren Raum einströmen (Effusion) und ebenso die Geschwindigkeit, mit der beide Gase beim Durchgang durch eine poröse Wand sich mischen (Diffusion). Beide Versuchsreihen führen ihn zu demselben Gesetze. Unter gleichen physikalischen Bedingungen bewegt sich der Wasserstoff nahezu 4 mal so schnell, als der $4 \times 4 = 16$ mal so schwere Sauerstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit beider Gase steht also in dem umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte, und da die Volumgewichte den Moleculargewichten proportional sind, auch der Moleculargewichte. Wir sehen mithin, dass dem Wasserstoffmolecül eine vierfach grössere Bewegung angehört als dem gleich grossen, aber 16 mal schwereren Sauerstoffmolecül. Was hier zunächst für den Wasserstoff und Sauerstoff als gültig erkannt wurde, findet auch bei anderen Gasen eine Bestätigung.

Mit den Versuchen über die Effusion und Diffusion der Gase steht eine andere, jedoch erst viel spätere (1849 veröffentlichte) Untersuchung Graham's über das Ausströmen der Gase durch längere oder kürzere Capillarröhren (Transpiration oder Transfusion) in engster Beziehung.

In den Jahren 1850 und 1851 erscheinen Graham's Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten, welche von den Chemikern, Physikern und Physiologen mit dem lebhaftesten Interesse aufgenommen werden. Daran reihen sich zahlreiche Versuche zur Erklärung der osmotischen Erscheinungen (1854).

Neben diesen rein wissenschaftl. Untersuchungen läuft eine lange Reihe dem Gebiete der angewandten Chemie angehörender Arbeiten her, von denen viele ein bleibendes Interesse beanspruchen. So sein Bericht über die Frage, auf welche Weise London mit einer neuen Zufuhr von Wasser zu versorgen sein (1852, in Gemeinschaft mit A. W. Hofmann und Miller); sein Bericht über die Ursache des Feuers auf dem prachtvollen neuen Dampfer „die Amazone" (1853); über die behauptete Vergiftung des Pale Ale mit Strychnin (1853, gemeinschaftl. mit A. W. Hofmann); über methylirten Spiritus (1856), über Verfälschungen des Kaffee's (1857), über Verhinderung der Todesfälle durch Entzündung von Kleidungsstücken (in Gemeinschaft mit Fr. Versmann und Alph. Oppenheim 1859).

Mit der im Jahre 1852 veröffentlichten Arbeit über Osmose ist Graham's wissenschaftliche Thätigkeit zu einem zeitweiligen Abschluss gekommen.

Die nächste Zeit ist ausschliesslich den grossen Anforderungen des wichtigen, seinen Schultern (1854) neu aufgebürdeten Amts eines Münzmeisters von England gewidmet. Jahre verstreichen, ehe es ihm vergönnt ist, seine Lieblingsstudien wieder aufzunehmen. Erst 1861 tritt Graham mit neuen Forschungen in die Oeffentlichkeit. Sie betreffen zunächst die Beziehungen zwischen der Transpiration der Flüssigkeiten (d. h. dem durch Druck bedingten Durchgang derselben durch Capillarröhren) und der chemischen Zusammensetzung derselben. Auch die Versuche über die Diffusion der Flüssigkeiten werden mit neuer Lust wieder aufgenommen. Eine umfassende, ebenfalls 1861 veröffentl. Arbeit zeigt, dass die schöpferische Kraft Graham's nicht erlahmt ist. Die mit dem Namen Dialyse bezeichnete neue Scheidungsmethode und der neue Apparat, welcher zu ihrer Ausführung dient, der Dialysator, sind zur Vollendung gediehen; Colloïde und Krystalloïde lassen sich durch Dialyse trennen. Aus mit arseniger Säure oder mit Strychnin vergiftetem Speisebrei scheidet sich bei der Diffusion die arsenige Säure, das Strychnin nahezu im Zustande der Reinheit ab, so dass sie ohne weiteres durch die gewöhnl. Reagentien erkannt werden können. Concentrirte wässrige Lösungen der Kieselsäure, der reinen Thonerde, des Eisenoxyds, der Zinnsäure, Titan-, Molybdän- und Wolframsäure werden durch Dialyse dargestellt. Graham zeigt, dass alle Colloïde den löslichen und den gallertartigen Zustand anzunehmen im Stande sind, er unterscheidet das lösliche Hydrat als Hydrosol, das gallertartige als Hydrogel. Das Wasser lässt sich darin durch Alkohol, durch Glycerin, durch Schwefelsäure vertreten. So entstehen lösliche Verbindungen z. B. Kieselsäure-Alkosol, Kieselsäure-Glycerosol etc.

Mit den wunderbaren Ergebnissen vor Augen, welche die Untersuchung der Diffusion der Flüssigkeiten geliefert hatte, säumte Graham nicht, zu den Arbeiten seiner Jugend, zu dem Studium der gasförmigen Körper zurückzukehren; wir finden ihn 1863—1866 lebhaft mit diesen Forschungen beschäftigt.

Die Zeiten, in welchen gleiche Volume verschiedener Gase, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure z. B. durch eine Diffusionsscheibe von Brockedon's comprimirtem Graphit von $0^{m},0005$ Dicke strömen, verhalten sich genau wie die Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte.

Graham begnügt sich nicht mehr, die Beziehungen zwischen Diffusionsvermögen und Volumgewicht festgestellt zu haben; er führt jetzt beide Eigenschaften auf eine Ursache zurück, nemlich auf den eigenthümlichen Zustand der Bewegung in dem sich die Gasmolecüle befinden. Effusion und Transpiration sind ihm jetzt Erscheinungen, welche durch die Bewegung von Gasmassen zu Stande kommen; Diffusion vollzieht sich durch die Bewegung der Gasmolecüle. Die Poren einer künstlichen Graphitschicht erscheinen ihm nach dem Ergebniss seiner Forschungen so klein, dass Gase en masse sie nicht durchdringen können, Effusions- und Transpirationsphänomene mithin ausgeschlossen sind. Nur den Molecülen selber gestatten sie noch den Durchgang und zwar unbehindert durch irgend welche Reibung; denn wie klein immer wir die feine Pore der Graphitplatte denken mögen, sie ist dem wandernden Molecül gegenüber einem „Tunnel" zu vergleichen.

Die neuen Diffusions-Untersuchungen führen Graham zu einer grossartigen Auffassung der Materie überhaupt; er denkt sich, dass den verschiedenen Formen der Materie, welche wir als elementare Stoffe unterscheiden, ein und dasselbe Molecül angehöre, welches sich aber in Folge eines uranfänglichen Anstosses (primordial impulse) in verschiedenen Zu-

ständen der Bewegung befinde. Diese Bewegung bedingt die Raumerfüllung. Je schneller die Bewegung, um so grösser der Raum, welchen das Atom erfüllt, wie sich die Bahn des Planeten mit dem Grade seiner Tangentialgeschwindigkeit weitet. Die Hypothese der wesentlichen Einheit der Materie steht im Einklange mit der gleichartigen Wirkung der Schwere auf alle Körper.

Allein das speculative Moment ist in Graham's Geiste nicht das vorwaltende; wir begegnen ihm daher auch alsbald wieder auf dem sicheren Boden des Versuchs. Zu der Dialyse (Trennung gelöster Körper durch Flüssigkeitsdiffusion) gesellt sich die Atmolyse, die Scheidung gasförmiger Körper durch Gasdiffusion. Anstatt der Graphitscheibe dienen Röhren von gebranntem Thon, oder dünne colloïdale Kautschukhäute. Eine solche Haut, wie sie in wasserdichtem Seidenstoff oder in den kleinen durchsichtigen Gummiballons gegeben ist, besitzt keinerlei Porosität und ist für Luft sowohl, wie Gas vollkommen undurchdringlich. Allein dieselbe Haut vermag die gasförmigen Bestandtheile der Luft, den Sauerstoff und den Stickstoff zu verflüssigen und diese flüssig gewordenen Gase sind im Stande die Haut zu durchdringen, um auf der anderen Seite derselben in ein Vacuum abzudunsten und dort im gasförmigen Zustande wieder aufzutreten. Sauerstoff wird dabei $2^1/_2$ mal so stark absorbirt als Stickgas. In der Kautschukhaut hat also Graham ein dialytisches Sieb für atmosph. Luft, welches constant 41,6 Volumprocent Sauerstoff hindurchlässt anstatt der 21 Procente, die in der gewöhnl. Luft vorhanden sind. Die dialysirte Luft entzündete einen glimmenden Holzspahn. Zur Herstellung des Vacuum dient der Sprengel'sche Luftsauger.

Nach dem Bekanntwerden der schönen Versuche von St. Claire Deville und Troost über den Durchgang des Wasserstoffs durch glühendes Eisen und glühendes Platin wiederholt Graham dieselben und kommt zu denselben Resultaten. Nach ihm wird hierbei von den Metallen der Wasserstoff, möglicherweise in Folge seines metallischen Characters verflüssigt, verdichtet, um sich auf der anderen Seite der Metallwand wieder zu vergasen. Palladiumfolie absorbirt schon unter 100° C. ihr 643faches Volum Wasserstoff, während sie für Sauerstoff und Stickgas auch nicht das allergeringste Absorptionsvermögen besitzt. Platinblech nimmt bei dunkler Rothgluth nur 3,8 Volum Wasserstoff auf; im Vacuum geglühtes Eisen absorbirt bei schwacher Rothgluth nur sein 0,46faches Volum Wasserstoff, aber sein 4,15faches Volum Kohlenoxyd. Graham glaubt in der Fähigkeit des Eisens, bei mässiger Temperatur Kohlenoxyd zu absorbiren und festzuhalten (zu occludiren), die erste Veranlassung zur Stahlbildung zu erblicken. Das bei der Rothgluth occludirte Kohlenoxyd wird bei der Weissgluth theilweise zerlegt, wobei die Hälfte des Kohlenstoffs aufgenommen wird.

Zahlreiche Versuche führen ihn zur Erforschung der Gase, welche in den gediegen vorkommenden Metallen Eisen, Platin und Gold occludirt sind. Das wohlbekannte Meteoreisen von Lenarto fesselt zunächst seine Aufmerksamkeit (1867). Bei der Rothglühhitze entlässt es im Vacuum nahezu sein 3faches Volumen Gas, welches nicht weniger als 86 Proc. Wasserstoffgas enthält, im Uebrigen aus 10% N und 4 Proc. CO besteht. Ganz anders ist die Zusammensetzung des Gases, welches das Eisen bei seinem gewöhnl. Schmelzprocess occludirt. Es beträgt etwa das $2^1/_2$fache Volumen des Eisens und enthält über 50 Procent Kohlenoxyd und unter 30 Proc. Wasserstoff. Die Spectralanalyse hat den Wasserstoff bereits als einen Bestandtheil der Gestirne nachgewiesen. Das Meteoreisen von Lenarto entstammt offenbar einer Atmosphäre, in wel-

cher Wasserstoff vorherrscht; in entfernter Sternensphäre belud sich der Meteorit mit diesem Element, um es auf unseren Planeten niederzuführen.

Ein jeder von uns erinnert sich an die wunderbare, vor kaum mehr als Jahresfrist von Graham bei der Fortsetzung seiner Studien gemachte Entdeckung, dass sich der Wasserstoff mit dem Palladium zu einer Verbindung einigt, in welcher der metallische Character des Palladium unversehrt erscheint und die wir desshalb mit Fug und Recht als eine Legirung, als die Legirung der beiden Metalle, Palladium und Hydrogenium auffassen dürfen (das beigegebene Facsimile ist einem Briefe Graham's an A. W. Hofmann entnommen, worin er letzterem die ersten Mittheilungen über das Hydrogenium macht: „What do you think of Hydrogenium, a white, magnetic metall, of spec. grav. 2 ?)“ Die Ergebnisse seiner Versuche fasst Graham in folgender Weise zusammen:

In dem völlig mit Wasserstoff beladenen Palladium, wie es sich in dem der Royal-Society vorgelegten Palladiumdrahte darstellt, besitzen wir eine Verbindung des Palladium mit Wasserstoff, deren Zusammensetzung derjenigen einer Verbindung gleicher Aequivalente nahe kommt. Beide Substanzen sind starr, metallisch und von weissem Ansehen. Die Legirung enthält etwa 20 Vol. Palladium auf 1 Vol. Hydrogenium. Die Dichtigkeit des letzten ist nahezu 2, etwas höher also, als die des Magnesium, mit dem, wie man annehmen kann, das Hydrogenium einige Aehnlichkeit besitzt. Das Hydrogenium besitzt einen gewissen Grad von Zähigkeit und die elektrische Leitungsfähigkeit eines Metalles. Endlich gehört es zu den magnetischen Metallen, welche Thatsache auf die Beziehungen des Hydrogenium zu den anderen magnetischen Metallen hindeutet, mit denen es in dem Meteoreisen verbunden auftritt.

Sechs Monate später (am 17. Juni 1869) kommt Graham nochmals auf diesen Gegenstand zurück; er zeigt, dass auch die Legirungen des Palladium mit Platin, mit Gold, mit Silber den Wasserstoff zu occludiren vermögen. Aus den Untersuchungen dieser ternären Legirungen ergiebt sich für die Dichtigkeit des Hydrogenium eine kleinere Zahl als die früher ermittelte, welche sich indessen auch aus den für das Palladium-Hydrogenium beobachteten Werthen, wenn man sie anders interpretirt, berechnen lässt. Nur wenige Wochen vor seinem Tode hat Graham für seine Freunde eine kleine Medaille in Palladium-Wasserstoff schlagen lassen; sie trägt auf der einen Seite das Bildniss der Königin von England, auf der anderen den Namen Graham mit der Randschrift Palladium-Hydrogenium 1869.

A. W. Hofmann schliesst seine Gedächtnissrede mit den Worten, dass es lange Zeit dauern werde, ehe sich ein zweiter Forscher von gleicher Begeisterung, von gleicher Willenskraft finde, der unbeirrt von den grossen Hindernissen auf der breiten, von Graham gelegten Grundlage den Bau erfolgreich weiter führe.

H. L.

Dr. Heinrich Will, ordentl. Prof. d. Chemie an d. Univ. zu Giessen, Anleitung zur chemischen Analyse zum Gebrauche im chem. Laboratorium zu Giessen. Achte Auflage. Mit einer Spectraltafel. Leipzig u. Heidelberg, C. F. Winter'sche Verlagshandlung 1869. Klein Octav. XV und 392 Seiten.

Desselben Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. Achte Auflage; ebendaselbst, 1869. Schema I — XIII.

Will's Anleitung nebst Tafeln erschien zuerst 1846; in dem von J. Liebig geschriebenen Vorwort wird gesagt, „dass das Bedürfniss einer bloss für den Gebrauch im Laboratorium berechneten Anleitung z. chem. Analyse die Herausgabe dieser kleinen Schrift veranlasste, welcher sich auf L's. Wunsch dessen vieljähriger Assistent Herr Prof. Dr. Will unterzog; es sei darin der Gang beschrieben, den er (L.) mit Vortheil seit 25 Jahren in dem Giessener Laboratorium eingeschlagen und bewährt gefunden habe." Die neuen Auflagen des also empfohlenen Werkes folgten rasch auf einander (die 2. 1851, die 4. 1857, die 5. 1859, die 7. 1866); es wurde ins Englische, Französische, Holländische und Spanische übersetzt. In dem Vorwort zur vorliegenden 8. Aufl. erklärt der würdige Herr Verfasser, dass sein Werk für den Gebrauch im Laboratorium, nicht für den Selbstunterricht berechnet und bestimmt sei. Seine Anleitung gehe in der anspruchslosen Form ihrer Bearbeitung von der Voraussetzung aus, dass der im Laboratorium Arbeitende die dazu erforderlichen Vorkenntnisse besitze und dass er sich die Bekanntschaft mit den Apparaten und die Befähigung zu ihrer Anwendung und Handhabung mit dem Eintritt in das Laboratorium durch Anschauung und Selbstthätigkeit, unter Mithülfe des Lehrers, am einfachsten erwerbe. Nach eigener vielfältiger Erfahrung, wie auch nach dem Urtheile bewährter praktischer Lehrer der Chemie habe sich die von ihm gewählte Form der Anleitung als ihrem Zwecke entsprechend erwiesen; er habe somit auch bei dieser neuen Auflage keine Veranlassung gehabt, Plan und Umfang derselben wesentlich zu ändern, jedoch seien alle wichtigeren, der analytischen Chemie in den letzten Jahren zugewachsenen Errungenschaften an den geeigneten Stellen eingeflochten worden.

Der Inhalt gliedert sich wie bisher:

I. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Salze.

II. Verhalten der Metalloïde und ihrer wichtigeren Verbindungen.

III. Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Tafeln zur qualitativen Analyse. Die früheren XI Tafeln sind um 2 vermehrt worden, enthaltend Flammenreactionen.

IV. Beispiele zur Uebung in der quantitativen Analyse:

A. Gewichts-Analyse (mit 36 Nummern).

B. Volumetrische Analyse (mit 20 Nummern).

V. Gerichtlich-chem. Untersuchungen auf giftige Substanzen.

Die seltenen Elemente sind in den ersten 3 Abtheilungen und in den Tafeln den häufiger vorkommenden Elementen in der Behandlung gleichgestellt und nur durch Einklammerung kenntlich gemacht. Bei den Uebungsbeispielen hingegen werden vorzugsweise die häufiger vorkommenden Elemente und die betreffenden Verbindungen berücksichtigt

Die Auswahl der qualitativen Reactionen ist eine höchst gelungene; in meisterhafter Kürze sind alte, neuere und neueste Proben wiedergege-

ben und durch prägnante Formulirung der Zersetzungsgleichungen (im Sinne des Altmeisters L. Gmelin, dessen Assistent Will gewesen) klar gelegt. Der Kürze zu Liebe sind leider alle Citate von Autoren unterlassen, so z. B. auch bei den Flammenreactionen der Name von Bunsen. Die Spectralanalyse ist genügend berücksichtigt.

Besonders tief eingehend ist das Capitel des Arsens abgehandelt. (S. 120—134 und S. 368—374, Aufsuchung desselben in gerichtlichen Fällen). Auch die Reactionen der wichtigsten organischen Säuren, die Ermittelung giftiger organischer Basen, der Blausäure, des Phosphors werden in eingehender Weise abgehandelt. Wir finden die interessantesten volumetrischen Bestimmungen (Alkalimetrie, Acidimetrie, Kohlensäurebestimmungen in Luft und Wasser, Chlorimetrie, Braunsteinproben, Jodbestimmungen, Silber-, Eisen-, Salpeterproben, Bestimmungen von Zucker, Stärkemehl, Mineralwasser-, Milch- und Harnanalysen). Auch der Gewichtsanalyse ist der gehörige Raum gegönnt; verschiedene Salze, Silicate und andere Gesteine, Schwefelmetalle, Metall-Legirungen, Platinerze werden der Reihe nach in instructiven Beispielen vorgeführt.

Unter der grossen Zahl analytisch-chemischer Anleitungen nimmt das Will'sche Werk sicher eine der ersten Stellen ein und kann die vorliegende neue Auflage auch dem Pharmaceuten zum Studium der chemischen Erscheinungen aufs wärmste empfohlen werden. *H. L.*

Dr. Emil Wolff, Professor an der Kgl. Akademie für Land- und Forstwirthe in Hohenheim, kurze Anleitung zur qualitativ-chemischen Untersuchung anorganischer Stoffe. Für Anfänger bearbeitet. Berlin, Verlag von Wiegand und Hempel. 1867. Stuttgart, Julius Weise. Wien, Gerold und Co. IV und 48 Seiten klein Octav.

Diese kleine Schrift soll zur besseren Orientirung in den überall verbreiteten vollständigen Werken über analyt. Chemie von Fresenius, Will u. A. dienen und dem Anfänger das Studium derselben erleichtern.

I. Die allgemeine Gruppirung der Stoffe geschieht:

A. Metalle und deren vorherrschend basische Oxyde.
(Verhalten gegen HS, H^4NS, kohlens. H^4NO und phosphors NaO).

B. Säuren. (Verhalten gegen BaCl und AgO, NO^5).

II. Verhalten der Stoffe gegen Reagentien:

A. Metalle.

Erste Gruppe. 1. Abth. Pb, Ag, Hg, (Hg^2O, HgO), Cu, Bi, Cd.
2. Abtheil. As (AsO^3, AsO^5), Sb (SbO^3, SbO^5), Sn (SnO, SnO^2), Au, Pt.

Zweite Gruppe. 1. Abth. Fe (FeO, Fe^2O^3), Mn, Zn, Ni, Co.
2. Abtheil. Al^2O^3, Cr^2O^3.

Dritte Gruppe. 1. Abtheil. BaO, SrO, CaO.
2. Abtheil. MgO.

Vierte Gruppe. KO, NaO, H^3N.

B. Säuren.

Erste Gruppe. 1. Abtheil. AsO^3, AsO^5, CrO^3.
2. Abtheil. a) PO^5 ($^aPO^5$, $^bPO^5$, $^cPO^5$), BO^3, HF.
„ „ b) CO^2, SO^2, SiO^2.
3 „ SO^3.

Zweite Gruppe: HCl, HBr, HJ, HCy, HS.

Dritte Gruppe: NO^5, ClO^5.

Bei Charakterisirung der einzelnen Basen und Säuren sind nur die wichtigsten Reactionen angegeben und diejenigen Reagentien durch gesperrte Schrift hervorgehoben, welche in erster Linie als besonders charakteristisch angesehen werden müssen. Die Untersuchung auf trocknem Wege, das qualitative Verhalten der Stoffe vor dem Löthrohr ist überall, der besseren Uebersicht wegen, mit kleinerer Schrift angedeutet.

III. Systematischer Gang der Analyse.

A. Allgemeine Regeln. Die hier aufgestellten Regeln über Sauberkeit der Gefässe, Reinheit d. Reagentien, des Wassers, den Zusatz der Reagentien, die Verdünnungsgrade, bestätigende Reactionen, Auswaschen der Niederschläge, Vorübungen mit dem Löthrohr, Auswahl der Kohlen etc. sind sehr zu beherzigen.

B. Vorprüfung der Substanzen.

C. Vorbereitung derselben zur Untersuchung auf nassem Wege.

Hier ist besonders die Aufschliessung der zusammengesetzten Cyanverbindungen interessant, so wie die Zerstörung organ. Stoffe, um anorganische Beimengungen nachzuweisen.

D. Gang der Analyse auf nassem Wege. Hier hat der Verfasser „durch Anordnung der aufeinander folgenden Operationen und passende Einrichtung des Druckes für den Anfänger ein leichtes Verständniss und damit die thunlichst rasche Erlangung der nöthigen Sicherheit in den analytischen Arbeiten zu ermöglichen gesucht."

Indem ich diese Anleitung den jüngeren Pharmaceuten zur Benutzung ohne Rückhalt empfehlen kann, da die darin vorkommenden Proben sorgfältigst ausgewählt erscheinen und der empfohlene analytische Gang ein rasch und sicher zum Ziele führender ist, mache ich noch auf 2 kleine Schriften aufmerksam, welche denselben Zweck in ebenso exacter und übersichtlicher Weise zu erreichen suchen, nemlich A. Geuther, Prof. d. Chemie in Jena, kurzer Gang in der chemischen Analyse, 2. verbesserte Auflage; Jena, Verlag von Carl Döbereiner 1867, 32 Seiten kl. Octav und Dr. G. Städeler, Prof. d. Chemie in Zürich, Leitfaden f. d. qualitative chem. Analyse anorg. Körper, 4. Aufl. Zürich, Orell, Füssli et Comp. 1870. 12 Sgr. *H. L.*

Grundriss der Chemie. Zunächst bearbeitet für technische Lehranstalten und Realgymnasien von Dr. G. C. Wittstein. Zweite umgearbeitete Auflage. Erste Abtheilung. Einleitung und anorganische Chemie. XVI und 450 Seiten in Octav. Zweite Abtheilung. Organische Chemie. VIII u. 256 Seiten in 8. München 1868. Verlag von Jul. Grubert.

Die erste Auflage dieses Grundrisses erschien 1852. In der vom Juli 1868 datirten Vorrede zur 2. Auflage erklärt der durch seine praktisch pharmaceutisch-chemischen Werke rühmlichst bekannte Herr Verfasser, dass er mit den Grundsätzen, welche ihn bei der Ausarbeitung der ersten Auflage geleitet hätten, auch heute noch ganz einverstanden, dass er bei dieser zweiten Auflage nur bemüht gewesen sei, allen Entdeckungen und Verbesserungen, womit die Chemie im Verlaufe der Zwischenzeit berei-

chert worden, angemessene Rechnung zu tragen, und damit das Buch mit dem dermaligen Standpunkte der Wissenschaft in völligen Einklang zu bringen. Am Schluss der Einleitung oder des allgemeinen Theiles widmet er auch der „sogenannten Typenlehre“ einige Worte.

„Mein Widerwille gegen diesen modernen Schwindel datirt nicht von gestern, sondern vom Anfang seines Auftretens her hat sich derselbe zu wiederholten Malen bei Besprechung chem. Lehrbücher und in einer eigenen Schrift kund gegeben.“ (Widerlegung der chem. Typenlehre, München 1862). Bei Beurtheilung des vorliegendes Buches muss man also von diesem theoretischen Punkte ganz absehen und sich nur an das Thatsächliche halten. Wir erkennen das ängstlichste Bemühen des Herrn Verfassers an, diesen reichen Schatz der Thatsachen dem Lernenden möglichst zugänglich zu machen. Sowohl in der anorganischen als in der organischen Abtheilung geschieht solches zu Anfang durch ein systematisches Inhaltsverzeichniss, zum Schluss durch ein alphabetisches Register. Damit nicht genug ist auch im Buche selbst mehremale der Stoff alphabetisch geordnet, so in Abtheil. I. von S. 42 — 73 die chem. Operationen und Geräthschaften, nebst Erklärung chem. Kunstausdrücke und in Abtheil. II. S. 29 — 30 und 49 — 51 eine Reihe von Säuren, S. 56 — 57 eine Reihe von org. Basen, S. 81 eine Reihe von Süssstoffen, S. 82 — 86 eine Reihe von Bitterstoffen, S. 88 — 93 eine Anzahl von Farbstoffen, desgl. S. 102 — 105, ebenso bei den Fetten, Harzen, Balsamen, Gummiharzen, äth. Oelen, den stickstoffhaltigen indifferenten Stoffen. Mit dieser alphabetischen Anordnung verzichtet Verfasser von vornherein darauf, das Aehnliche zusammenzustellen, natürliche Gruppen zu bilden und dem Leser die nöthige Klarheit über die Gesammtheit des Stoffes zu geben. Was die Gruppirung der Elemente betrifft, so finden wir für Nichtmetalle oder Metalloïde hier den unschönen Namen Ametalle, für O, H, N den zweideutigen Namen Luftbilder, für die Halogene den Namen Salzbilder, für S, Se und P die Bezeichnung Erzbilder (immer dieselbe Zweideutigkeit), für B, Si und C den Namen Gemmenbilder. Die Eintheilung der Metalle weicht von der hergebrachten nicht ab: das Thallium findet sich passend dem Blei angereiht. Zwischen die Metalle und Nichtmetalle ist passend ein Capitel über die Eigenschaften der Salze eingeschaltet. Bei jedem einzelnen Körper werden besprochen: Entdeckung, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind in 2 Abtheil. untergebracht: Pflanzenchemie und Thierchemie; die erstere enthält ausser den den Pflanzen ausschliesslich eigenen, auch noch die in den Pflanzen und Thieren gemeinschaftlich vorkommenden und auch noch diejenigen den Thieren ausschliesslich eigenen Materien, welche gewissen Pflanzenstoffen analog sind. Die Abtheil. Thierchemie enthält dagegen nur die rein thierischen, flüssigen und festen Secrete und Excrete und deren nähere Bestandtheile. Die Pflanzenchemie führt auf die Säuren (a, nichtflüchtige, b, flüchtige), die Basen (a, sauerstoffhaltige, b, sauerstofffreie) und die indifferenten Stoffe (I, stickstofffreie a, nichtflüchtige 1. Pflanzenfaser, 2. Stärkmehl, 3. Pectin, 4. Gummi, 5. Zucker, 6. Extractivstoffe, 7. Farbstoffe, 8. Fette, 9. Seifen, 10. Wachsarten, 11. Harze, b. flüchtige 1. äther. Oele, 2. Campherarten, 3. Alkohole, 4. Aetherarten, II. stickstoffhaltige: Proteïnsubstanzen etc.).

Die technisch bedeutungsvollen Elemente und Verbindungen sind zwar eingehender behandelt, als die nur theoretisch interessanten Stoffe. So finden wir die Photographie, die Farbenchemie, die Feuerwerkerei, die Gährungsproducte, die Gerbematerialien, dem Umfange des Buches nach, ziemlich eingehend abgehandelt. Auch die pharmaceutisch-wichtigen

Präparate sind nicht zu kurz gekommen. Aber auch rein theoretisch interessante Stoffe wie die seltenen Elemente Thallium, Cäsium, Rubidium, Indium etc., Verbindungen wie BrO, Bromstickstoff, Chlorstickstoff, S^5O^5, N^2P, PF^3, BN, BBr^3, BS^3, Kieseloxydul und Kieseloxyd, Kieselwasserstoff, Kieselstickstoff, Krokonsäure, Rhodizonsäure, MgS, Al^2S^3, FeO^3, Natriumeisennitrosulfid = 3Na, Fe^2S^3, NO^2, Knallsilber und Knallgold sind aufgenommen. Nur mit den chemischen Formeln dürfen wir es nicht so genau nehmen. Diese sind streng einfach gehalten: Aethylengas CH, Sumpfgas CH^2, Acetylen C^2H, Kohlenoxyd CO, Honigsteinsäure (Mellithsäure) C^4O^3, Knallsaures Quecksilberoxyd HgO, C^2NO, Knallsaures Silberoxyd AgO, C^2NO, Weinsäure $C^4H^2O^5$, HO, aber Citronensäure $C^{12}H^5O^{11} + 3HO$ (eine 3basische Säure wird zugelassen, aber nicht die zweibasische Weinsäure $C^8H^4O^{10} + 2HO$; auf S. 41 der 1. Abtheil. wird die Theorie der mehrbasischen Säuren mit zu „den traurigen Verirrungen einer ausschweifenden Phantasie" gerechnet). In Betreff der Volumtheorie äussert sich der Verfasser wie folgt: „Wir finden, dass die Gase sich in den einfachsten stets gleichbleibenden räumlichen Verhältnissen mit einander verbinden; aber nur wenige Elemente sind gasförmig, oder lassen sich durch Hitze in Gas verwandeln; die Vorstellungsweise, wonach sich die Körper in bestimmten Raumverhältnissen verbinden, — die sog. Volumtheorie — hat daher keinen grossen praktischen Werth. Wir müssen uns nach einer anderen Theorie umsehen, welche alle Elemente und ihre Verbindungen umfasst, und dies ist die **Corpusculartheorie** oder diejenige Vorstellungsweise, welche sich die Verhältnisse, in denen die Körper miteinander in Verbindung treten, dem Gewichte nach denkt." Durch mehre wohlgewählte Beispiele führt der Verf. den Leser zu dem Begriff der Aequivalente, indem er ihm die Methode der Ermittelung der Aequivalente durch Synthese und Analyse auseinandersetzt, sowie zur Erkenntniss des Gesetzes der multipeln Proportionen.

Kurz, viele wohlbegründete Thatsachen und das eben nöthige Maass von Theorie, das hält der praktische Wittstein für angemessener, dem angehenden technischen Chemiker vorzuführen, als umgekehrt allzuviel „Dampflehre." Auch von vielem Bilderkram ist derselbe kein Freund. Doch wäre es wohl möglich gewesen, den wenigen dem Buche beigegebenen Abbildungen eine gefälligere Gestalt zu geben. Das Bild auf S. 131 (Abtheil. I.) erinnert z. B. an das ägyptische Destillirgeräth, welches Olaus Borrichius in seiner Schrift „Hermetis sapientia 1670" abbilden liess. Der Lehrer wird hier ergänzend eingreifen und die Geräthschaften selbst dem Schüler vor Augen führen. Trotz alledem wird das vorliegende Buch in seinem einfachen, nicht „modernen" Gewande und obgleich sein Inhalt nicht in typischen Formeln und Werthigkeiten besteht, sondern aus hausbackener praktischer Chemie, doch manchen dankbaren Leser finden. *H. L.*

Pharmacognostisch - chemische Preisaufgabe.

Die Unterzeichneten sind in der Lage, über einen Betrag von Thlr. 350 pr. Cour. zu verfügen, welche in nachstehender Weise für eine oder zwei Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie bezahlt werden sollen, die zur Förderung der Pharmacognosie erheblich beitragen.

1) Die Arbeit muss sich auf Stoffe beziehen, welche in den neuern deutschen Lehrbüchern oder Handbüchern der Pharmacognosie eingehender behandelt sind.

2) Wir empfehlen in erster Linie folgende: Forschungen über die Alkaloïde des Mutterkornes; über Lobelin, Ricinin, Crotonin, Smilacin; ferner Untersuchung der Frage nach der Entstehung der ätherischen Oele und Harze der Umbelliferen. Weiterhin würden Aufschlüsse über den genetischen Zusammenhang der Alkaloïde des Opium und der Chinarinden erwünscht sein.

3) Bei gleichem Werthe werden wir jedoch Arbeiten über andere Arzneistoffe aus dem unter 1. angedeuteten Kreise vollkommen gleich berücksichtigen.

4) Arbeiten und Präparate sind vor dem 1. Juli 1871 einem der Unterzeichneten zu übergeben, begleitet von dem versiegelten Curriculum vitae des Verfassers. Dasselbe hat als Aufschrift ein Motto zu tragen, welches der schriftlichen Arbeit gleichfalls beizugeben ist.

5) Beurtheilung und eventuell Auszahlung erfolgt vor dem 15. October 1871; wir werden darüber im Archiv der Pharmacie berichten.

6) Die beste Arbeit (welche einen oder mehre der in 1 bis 3 genannten Stoffe behandeln mag) erhält baar Thlr. 350.

7) Sollten zwei Arbeiten von gleichem Werthe einlangen, so behalten wir uns eine Theilung des Preises vor.

8) Die von uns honorirten Arbeiten bringen wir unter dem Namen des oder der Verfasser in einer Fachzeitschrift sofort zur Veröffentlichung; der Verfasser erhält 30 Separatabzüge.

9) Von uns nicht bedachte Concurrenzschriften und Präparate werden wir (unter Anzeige im Archiv der Pharmacie) im pharmaceutischen Institute zu Jena zur Verfügung der Eigenthümer halten, welche sich durch Nennung des Motto's ausweisen.

Februar 1870.

Dr. *Flückiger* in Bern. Dr. *H. Ludwig*, a. Prof. in Jena.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCII. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Zur Bestimmung des Jods.

Von Wilhelm Reinige.*)

Eine neue, sehr bequeme und ebenso sichere Methode, das Jod für sich oder mit Brom und Chlor in jedem Verhältnisse gemischt, zu bestimmen, beruht auf der interessanten Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Jodkalium. Vermischt man die neutralen Lösungen beider Salze, so verschwindet alsobald die rothe Farbe, es scheidet sich allmählich ein brauner Niederschlag, Manganhyperoxyd, aus, und die überstehende Flüssigkeit enthält nun freies Kali und jodsaures Kali neben dem resp. Ueberschuss eines der angewandten Salze. Angestellte Versuche ergaben, dass genau 1 Atom Jodkalium zur Zersetzung von 2 Atomen übermangansauren Kalis erforderlich ist:

$$KJ + 2\,(KO, Mn^2O^7) = KO, JO^5 + 2\,KO = 4\,MnO^2.$$

Siedhitze beschleunigt die Zersetzung, und bei sehr verdünnten Lösungen setzt man etwas kohlensaures Kali zu, um dieselbe einzuleiten.

Da nun Brom und Chlor unter denselben Verhältnissen sich indifferent zeigen, so dürfte die besprochene Reaction wohl die bequemste Methode zur quantitativen Bestimmung des Jods liefern. Man bereitet sich vor Allem eine Lösung,

*) Als Separatabdruck aus Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870 vom Hrn. Verf. erhalten. *D. Red.*

die das Jod, resp. Brom und Chlor, an Kalium gebunden enthält; einen übergrossen Gehalt an freiem Alkali stumpft man durch Schwefelsäure fast ab, andererseits macht man durch kohlensaures Kali schwach alkalisch. Dann erhitzt man in einem Becherglase zum gelinden Kochen, setzt nach und nach von einer Lösung von 2,5 Grm. übermangansauren Kalis in 497,5 Grm. destillirten Wassers zu, und lässt nach jedesmaligem Zugeben erst wieder zum Sieden sich erhitzen. Wenn die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit, auch nach wiederholtem Aufkochen, entschieden röthlich gefärbt erscheint, ist alles Jodkalium zersetzt. Nachdem man durch unterschwefligsaures Natron (in titrirter Lösung) den geringen Ueberschuss an Chamäleonlösung bestimmt hat, giebt die verbrauchte Menge der letzteren die Menge des Jods an, denn jeder Gramm derselben entspricht genau 2 Milligrammen Jods.

Das Resultat ist ein genaues; das freie Alkali wirkt, wenn man nicht zu lange kocht, nicht auf die Uebermangansäure in dieser Verdünnung, und zur sicheren Erkennung der Farbe entfernt man nach jedesmaligem Aufkochen einige Augenblicke vom Feuer, damit der Niederschlag sich geschwinder absetze. Dass organische und andere reducirende Substanzen sorgfältig vermieden werden müssen, braucht nicht erst gesagt zu werden. Die Empfindlichkeit der Reaction mag daraus erhellen, dass dieselbe erlaubt, die dem käuflichen Bromkalium beigemischte Spur Jodkalium noch entschieden zu bestimmen.

Zur Prüfung vorstehender Methode wurden zunächst 6 Theile reinen Jods mit so viel Kalilauge übergossen, wie nöthig zur vollständig farblosen Lösung, dann mit destillirtem Wasser auf 150 Theile gebracht. Je 30 Theile dieser Lösung enthielten also 1 Theil durch übermangansaures Kali bestimmbares Jod, als Jodkalium, neben etwas jodsaurem Kali, welches hierbei jedoch indifferent war.

Die Lösung des übermangansauren Kalis wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak auf ihren Gehalt geprüft, und die Lösung des unterschwefligsauren Natrons so gestellt,

dass ein Theil derselben genügte, um gerade 1 Theil der Chamäleonlösung zu entfärben.

Versuch 1. Es wurden 30 Grm. Jodlösung (= 1 Grm. Jod) mit 506 Grm. Chamäleonlösung vermischt, eine Viertelstunde der Siedhitze ausgesetzt, dann bis zur Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden rothen Flüssigkeit 5,5 Grm. unterschwefligsaure Natronlösung zugesetzt. Mithin waren durch die Jodlösung 500,5 Grm. der Lösung des übermangansauren Kalis reducirt, entsprechend einem Gehalt von 1,001 Grm. Jod.

Versuch 2. Es wurden 0,7 Grm. Aetzkali in 15 Grm. Wasser zum Sieden erhitzt und einige Tropfen Chamäleonlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit zeigte sich nach einigem Kochen wohl grün statt roth, aber nicht entfärbt. Jetzt wurden 4,89 Grm. Jodlösung (= 0,163 Grm. Jod) zugegeben und 83,9 Grm. übermangansaure Kalilösung gebraucht, bis zur entschieden rothen Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons genügten 2,2 Grm. zur Entfärbung. Es waren also 81,7 Grm. Chamäleonlösung verbraucht, entsprechend einem Jodgehalt von 0,1634 Grm.

Versuch 3. Es wurden 2,6 Grm. kohlensauren Kalis mit 20 Grm. Wasser übergossen und wie in 2. mit übermangansaurem Kali geprüft, dann 4,85 Grm. Jodlösung (= 0,1616 Grm. Jod) zugegeben. Von der Lösung des übermangansauren Kalis wurden nun noch 82,5 Grm., und von der des unterschwefligsauren Natrons 2 Grm. verbraucht; mithin nachgewiesen 0,161 Grm. Jod.

Versuch 4. 10 Grm. käuflichen, jodhaltigen Bromkaliums wurden zusammen mit wenig kohlensaurem Kali in 30 Grm. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und so lange übermangansaure Kalilösung zugegeben, als solche noch entfärbt wurde. Nach Zusatz von 5,2 Grm. Jodlösung (= 0,174 Grm. Jod) wurden 89,3 Grm. übermangansaure Kalilösung und 1,9 Grm. unterschwefligsaure Natronlösung verbraucht, also gefunden 0,1748 Grm. Jod.

7*

Versuch 5. War einfach die Wiederholung des vorigen, nur wurde statt Bromkalium Kochsalz genommen. Resultat ebenso genau.

Versuch 6. Hier wurde Alles zusammengebracht: 7 Grm. Bromkalium, ebensoviel Chlornatrium, 1,5 Grm. kohlensaures Kali und 1 Grm. Aetzkali in 50 Grm. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und so lange Chamäleonlösung zugesetzt, als solche sich entfärbte. Die Flüssigkeit wurde durch einen geringen Ueberschuss wieder grün statt roth. Dann wurden 3,74 Grm. Jodlösung (= 0,1246 Jod) zugegeben. Resultat der Bestimmung 0,125 Jod.

Berlin im August 1869.

Ueber die Mittel, den Gefahren vorzubeugen, welche bei dem Gebrauche der mit Blei glasirten irdenen Küchengeschirre für die Gesundheit zu befürchten sind.

von L. A. Buchner.*)

Die an den Gesundheitsrath von höherer Stelle gerichtete Frage, wie das Publikum vor Gefahren zu schützen ist, welche mit dem Gebrauche thönerner Geschirre, aus deren Glasur durch Essig und andere verdünnte Säuren Blei aufgelöst wird, möglicher Weise verbunden sein können, ist von den Behörden schon öfter angeregt worden und beschäftiget die Sachverständigen seit langer Zeit. So hat schon am 18. Mai des Jahres 1819, also vor mehr als fünfzig Jahren, die k. preussische Regierung in Stralsund folgende Verordnung, das bei dem Gebrauche des glasirten irdenen Küchengeschirres zu beobachtende Verfahren betreffend, erlassen, welche in den Annalen der preussischen inneren Staats-Verwal-

---

*) Entwurf eines Gutachtens für den Münchener Gesundheitsrath. Aus dem neuen Repert. f. Pharm. XIX. Vom Herrn Verf. als Separatabdruck erhalten. *D. Red.*

tung, herausgegeben vom wirklichen geheimen Ober-Regierungsrath von Kamptz in Berlin, III. Band. Jahrgang 1819, 2. Heft, S. 510, abgedruckt ist. Sie lautet:

„Um den Gebrauch des mit Bleiglasur überzogenen irdenen Geschirres für die menschliche Gesundheit unschädlich zu machen, ist es hinreichend, dergleichen glasirtes Geschirr vor dem Gebrauche mit Wasser zu füllen, welches den zwanzigsten Theil seines Gewichtes Küchensalz und den dreissigsten Essig eingemengt hält, diese Flüssigkeit darin eine Stunde lang sieden zu lassen, dann aber dasselbe gut abzuscheuern. Dadurch wird der nicht mit dem Thon verbundene Theil der Bleiglasur hinweggenommen, und der wirklich damit verglasirte Antheil widersteht nun der Einwirkung schwacher Säuren. Wenn in einem so gereinigten Gefässe schwacher Essig 48 Stunden lang kalt aufbewahrt wird, so zeigt er keine Spur von gelöstem Blei."

„Indem wir dieses zur Kenntniss des Publikums bringen, weisen wir zugleich die Töpfer dieser Provinz hierdurch an, dergleichen Küchengeschirr hinlänglich scharf zu brennen, da sie im Unterlassungsfalle bei hieraus entstehenden nachtheiligen Folgen zur Verantwortung gezogen werden sollen. Königl. Preussische Regierung."

Diese Verordnung, von welcher manche in neuester Zeit erschienenen blosse Copien sind, lehrt uns deutlich, dass es vor fünfzig Jahren ebenso wie jetzt Geschirre mit unvollkommen eingebrannter Bleiglasur gegeben, dass es also in dieser Hinsicht mit der Zeit nicht schlechter geworden und dass man trotz allen seitdem erlassenen Verordnungen und Verboten nicht im Stande war, zu bewirken, dass die Töpfer gar kein anderes Geschirr mehr als solches mit tadelloser Bleiglasur herstellen.

Aber die Frage nach der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit der Bleiglasur des irdenen Küchengeschirres ist noch viel älter als fünfzig Jahre, denn schon im vorigen Jahrhundert tauchte sie auf und war Gegenstand lebhafter Erörterungen.

Es kann behauptet werden, dass sich in der Töpferei in Beziehung auf das Glasiren der Geschirre seit Jahrhunderten im wesentlichen nichts geändert hat, dass also die jetzigen Töpfer hiezu dasselbe Verfahren befolgen wie deren Eltern und Voreltern. Es mag sein, dass man gegenwärtig, wo man allgemein an Brennmaterial zu sparen sucht, auch in der Töpferei das Minimum der zum Brennen der Geschirre nöthigen Hitze zu erstreben sucht, allein dessenungeachtet wird jetzt die ohnehin leicht schmelzbare Bleiglasur kaum schlechter eingebrannt sein als früher.

Wir haben uns durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass nicht an dem einen Orte nur mangelhaft glasirte und an einem anderen bloss gut glasirte Geschirre gebrannt werden, sondern dass man gut und schlecht glasirte Töpferwaaren zusammen an einem und demselben Orte, ja aus derselben Töpferei bekommt, und wir haben alle Ursache anzunehmen, dass bei der bestehenden Construction der Oefen in einem und demselben Ofen bei dem nämlichen Brande die Glasur in einem Theile der eingesetzten Geschirre sich gut und in einem anderen sich schlecht einbrennt, je nach der Entfernung des Einsatzes vom Feuer.

Im Uebrigen haben unsere Beobachtungen keine neuen Erfahrungen zu Tage gefördert. Wir haben nur die alte Erfahrung bestätigt gefunden, dass Essig resp. verdünnte Essigsäure nur aus Geschirren mit unvollkommen eingebrannter Glasur Blei auflöst, dass aber eine gut eingebrannte Glasur von dieser Flüssigkeit selbst in der Siedhitze nicht angegriffen wird, was ja bekanntlich das beste Criterium zur Erkennung der Güte der Bleiglasur ist. Diesem haben wir noch beizufügen, dass auch durch Milchsäure und mithin durch Speisen, welche Milchsäure enthalten, wie z. B. durch Sauerkraut, Rübenkraut, saure Milch u. dgl. wie durch Essigsäure aus einer schlecht eingebrannten Bleiglasur Bleioxyd aufgelöst wird, dass man aber neutrale Flüssigkeiten, also frische Milch, Kaffeeabsud, Fleischbrühe u. s. w. selbst in einem nicht fehlerfrei glasirten Gefässe stehen und sieden lassen kann, ohne dass davon eine merkliche Menge Blei

aufgenommen wird, woraus zu folgern ist, dass man auch Geschirre mit nicht ganz gut eingebrannter Glasur für derartige nicht saure Speisen und Getränke, also zu sehr vielen Zwecken verwenden kann, ohne einen Nachtheil für die Gesundheit befürchten zu müssen.

Ferner konnten unsere Versuche die schon lange bekannte Beobachtung bestätigen, dass ein einmaliges Auskochen mangelhaft glasirter Geschirre mit schwachem Essig in der Regel genügt, um ihnen den Ueberschuss an Bleioxyd so vollkommen zu entziehen, dass dann bei einer weiteren Behandlung derselben mit Essig kein Blei mehr der Glasur entzogen wird. Nur bei Geschirren mit besonders schlecht eingebrannter Glasur bedarf es eines wiederholten Auskochens mit Essig, um diesen Zweck zu erreichen; bei einem Versuche war selbst ein mehrmaliges Aussieden nicht hinreichend, dies zu erzielen; es war dies eines jener dünnwandigen kleinen böhmischen Geschirre, welche man häufig zum Sieden der Milch oder des Rahmes für Kaffee verwendet.

Was die Menge des Bleies betrifft, welche einer unvollkommen eingebrannten Glasur bei der ersten Behandlung mit Essig entzogen wird, so ist dieselbe natürlich sehr ungleich, und desshalb wird auch in einem solchen Essig durch Schwefelwasserstoff das eine Mal nur eine braune Färbung mit schwacher Trübung, geringe Bleispuren anzeigend, und das andere Mal eine starke braunschwarze Trübung und ein flockiger braunschwarzer Niederschlag von Schwefelblei hervorgebracht. Bei unseren Versuchen wechselte die Menge des Bleies, welche in 100 Cubikcentimeter ($^1/_{10}$ Liter) eines starken, 5 Proc. wasserfreie Essigsäure enthaltenden Essigs, nachdem er 24 Stunden lang in 1 Zoll hoher Schicht in verschiedenen Geschirren mit mangelhafter Bleiglasur gestanden war, von 2 Centigrammen ($^1/_3$ Gran) bis nahezu 2 Decigrammen (3 Gran), wobei zu bemerken ist, dass 1 Theil metallischen Bleies 1,83 Theilen krystallisirten essigsauren Bleies (Bleizucker) äquivalent ist.

Aber trotz der festgestellten Thatsache, dass ein grosser und wohl der grösste Theil unserer irdenen Küchengeschirre

mit einer so unvollkommen eingebrannten Bleiglasur versehen ist, dass Essig daraus eine mehr oder minder grosse Menge Bleies auflöst, und trotz der erklärten Giftigkeit des dadurch gebildeten essigsauren Bleies, glauben wir, bevor wir die zu treffenden Maassregeln gegen die aus dem Gebrauche solcher Geschirre etwa erwachsenden Gefahren besprechen, die Frage berühren zu sollen, ob denn die bisherige Anwendung derartiger Geschirre wirklich schon einen so grossen Nachtheil auf die Gesundheit der Menschen ausgeübt hat, dass die Ergreifung von Maassregeln dagegen dringend geboten erscheint?

Es ist nemlich zwischen der Voraussetzung, dass der Gebrauch von Geschirren mit nicht gut eingebrannter Bleiglasur gesundheitsschädlich sei, und der Erfahrung hierüber ein grosser Widerspruch nicht zu verkennen, denn ungeachtet des so häufigen Gebrauches solcher Geschirre haben viel beschäftigte und scharf beobachtende Aerzte einen Fall einer dadurch bewirkten Bleivergiftung mit Sicherheit nicht constatiren können, wesshalb unlängst ein k. Medicinal-Collegium in einem die Gesundheitsschädlichkeit mit Blei glasirter Kochgeschirre betreffenden Gutachten einstimmig sich dahin aussprach, dass der Gebrauch solchen Geschirres, auch wenn dessen Glasur nicht gut eingebrannt ist, in der Regel nicht gesundheitsgefährlich sei.

Es hat dies nichts Ueberraschendes, wenn man bedenkt, dass in solchen Geschirren meistens Speisen zubereitet werden, welche nicht sauer sind und demnach kein Blei auflösen, oder welche, wenn sie auch angesäuert sind, die Säure, resp. den Essig doch in einem so verdünnten Zustand enthalten, dass selbst von neuen Geschirren nur sehr wenig Blei in die Speise gelangt, während aus schon gebrauchten Geschirren selbst stärkerer Essig in der Regel kein Blei mehr aufnimmt. Dazu kommt noch, dass die etwa in die Speisen gelangende geringe Menge Bleies von einer grossen Menge anderer Stoffe umhüllt ist, dass das aufgelöste Bleioxyd durch viele organische Stoffe, welche in den Speisen enthalten sind, unlöslich gemacht und, wenn mit den Speisen

genossen, als nicht resorbirbar mit dem Darmkothe wieder entleert wird.

Indessen, so lange die Unschädlichkeit mit Blei glasirter irdener Küchengeschirre nicht in allen Fällen mit vollkommener Sicherheit festgestellt ist, wird es bei der nun einmal erwiesenen Thatsache, dass aus sehr vielen dieser Geschirre durch Essig und andere schwache Säuren Blei aufgelöst wird, welches unter gewissen Umständen den Speisen gesundheitsschädliche Eigenschaften ertheilen kann, immerhin eine Aufgabe der Medicinal-Polizei bleiben müssen, auf Mittel zu sinnen, wodurch am besten einem dadurch bewirkten Nachtheil für die Gesundheit vorgebeugt wird.

Wenn wir von solchen Mitteln die Beseitigung der Bleiglasur und deren Ersatz durch eine bleifreie Glasur an irdenen Geschirren zuerst bezeichnen, so geschieht dies nicht, um abermals zu Versuchen hiezu aufzumuntern, sondern im Gegentheil, um eine solche Maassregel als unpraktisch und desshalb im Grossen nicht mit Vortheil ausführbar zu bezeichnen. Man hat sich, wie man weiss, schon öfter die Mühe gegeben, eine bleifreie Töpferglasur herzustellen, man hat darauf schon hohe Preise ausgesetzt und einige der in dieser Richtung angestellten Versuche sind auch gelungen, aber dennoch vermochte man mit einer so glasirten Waare nie gegen die gewöhnliche Töpferwaare dauernd aufzukommen, weil, von anderen Hindernissen abgesehen, eine bleifreie Glasur viel schwieriger einzuschmelzen ist, mehr Brennmaterial erfordert und mithin theurer zu stehen kommt als eine bleihaltige.

Wenn man die Töpfer anzuhalten vermöchte, dass sie alle Küchengeschirre mit Bleiglasur hinlänglich gut brennen, überhaupt tadellos herstellen, dann wäre das Publikum wohl vor Gefahr, die aus der Benützung solcher Geschirre zu sauren Speisen für die Gesundheit etwa erwachsen könnte, gehörig geschützt. Vom hygiänischen Standpunkt aus, kann eine solche Maassregel nur gebilliget werden, allein es fragt sich, ob die k. Regierung auch die Kraft hat, dieselbe mit bleibendem Erfolge durchzuführen und aufrecht zu erhalten?

Die bisherige Erfahrung lässt dies stark bezweifeln; alle seit fünfzig Jahren in dieser Hinsicht erlassenen Verfügungen haben nichts genützt, und es kann bei dem geringen Grade von Intelligenz der Töpfer, welche auf dem Lande solche Geschirre verfertigen, behauptet werden, dass auch in der nächsten Zukunft trotz aller Verfügungen die Qualität der Bleiglasur nicht besser werde.

Aus demselben Grunde versprechen wir uns auch von fortgetzten chemischen Untersuchungen der Töpfergeschirre und der Confiscation der schlecht glasirt befundenen nebst Bestrafung der Verkäufer solcher Waare von Seite der Behörde keinen besseren Erfolg als bisher. Am allerwenigsten aber können wir ein Verfahren wie das von der Polizeibehörde zu N. befolgte billigen, wo man aus allzugrossem Amtseifer und übertriebener Furcht vor der Gesundheitsschädlichkeit nicht vollkommen gut eingebrannter Bleiglasur alle dort während der Messe feilgebotenen Töpfergeschirre, mehre Hundert an der Zahl, ohne Auswahl und ohne Unterschied des Gebrauches, also nicht bloss Kochgeschirre, sondern auch Wasserkrüge, Nachttöpfe u. s. w. bloss aus dem Grunde confiscirt und Monate lang dem Gebrauch entzogen hatte, weil sich bei der chemischen Untersuchung einiger weniger Muster herausgestellt hatte, dass aus der Glasur durch Essig ein wenig Blei aufgelöst wurde. Bei öfterer Wiederholung eines solchen summarischen Verfahrens könnte leicht ein Mangel an für den Haushalt so unentbehrlichem irdenen Geschirr eintreten.

Wir wissen der k. Regierung in fraglicher Sache keine andere Maassregel zu empfehlen als die, dass man auf das Publikum belehrend und mahnend einwirke, damit es sich selbst vor Gefahren schütze, dass man in öffentlichen Bekanntmachungen auf die Thatsache hinweise, dass von den auf den Markt kommenden irdenen Kochgeschirren viele mit nicht gehörig eingebrannter Bleiglasur versehen sind, dass man auf die Gefahr aufmerksam mache, welche bei dem Gebrauche solcher Geschirre zur Zubereitung saurer Speisen für die Gesundheit entstehen können, und dass man dem Pu-

blikum die Mittel an die Hand gebe, wodurch man erkennt, ob die Bleiglasur gut eingebrannt ist oder nicht, sammt dem Mittel, den Geschirren mit fehlerhafter Glasur den nicht gehörig eingeschmolzenen Theil des Bleioxydes zu entziehen und solche Geschirre unschädlich für die Gesundheit zu machen.

Das beste Mittel, um zu erkennen, ob eine Bleiglasur gehörig eingebrannt ist, bleibt immer der Essig, denn selbst ein sehr schwacher Essig löst schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch schneller in der Siedhitze aus einem Geschirre mit nicht fehlerfreier Bleiglasur binnen kurzer Zeit, in der Kälte binnen wenigen Stunden, so viel Bleioxyd auf, dass dieses darin durch Schwefelwasserstoff-Wasser, welches in jeder Apotheke billig zu haben ist und in dessen Ermanglung auch eine verdünnte Schwefelleber-Auflösung genommen werden kann, angezeigt wird. Wird der in ein Glas ausgegossene Essig beim Vermischen mit einem dieser Reagentien schwarz oder braunschwarz (nicht bloss milchartig weiss) gefärbt und getrübt, dann hat sich darin Blei aus der Glasur aufgelöst, und in diesem Fall ist es rathsam, ein solches Geschirr, wenn man es zur Bereitung saurer Speisen verwenden will, zuvor mit Wasser auszukochen, dem man ungefähr den achten Theil Essig zugesetzt hat, hierauf mit reinem Wasser zu säubern. Würde aus einem so gereinigten Geschirre durch essigsaures Wasser beim Kochen abermals Blei aufgelöst werden, dann wäre dies ein Zeichen, dass die Glasur so schlecht eingebrannt wurde, dass von der Benützung eines solchen Geschirres zu sauren Speisen abgerathen werden müsste.

Die im Eingang erwähnte k. preussische Verordnung vom Jahre 1819 und nach ihr zahlreiche andere lassen die mit Bleiglasur versehenen Geschirre mit essigsaurem Wasser und Kochsalz reinigen. Da aber ein mit Kochsalz versetzter verdünnter Essig das Blei aus einer mangelhaft eingebrannten Glasur nicht besser auflöst als der Essig allein, so halten wir die Anwendung des Kochsalzes zu gedachtem Zwecke nicht für nothwendig.

Diesem kann noch beigefügt werden, dass man die Qualität der Bleiglasur nach Herrn Professor Dr. A. Vogel auch dadurch leicht erkennen kann, dass man auf der Glasur einige Zeit lang einen Tropfen Essig stehen lässt und dann in diesen ein Stückchen reinen granulirten Zinkes legt. Bei schlecht eingebrannter Glasur wird sich dieses mit einem grauen krystallinischen Ueberzug, welcher von aufgelöstem Blei herrührt, bedecken.

Schliesslich erachten wir es für rathsam, das Publikum darauf aufmerksam zu machen, dass mit Blei glasirtes Töpfergeschirr sich zur längeren Aufbewahrung von sauren Flüssigkeiten oder Speisen überhaupt nicht eigne und dass es gerathen sei, sich zur Zubereitung saurer Speisen so viel als möglich anstatt der thönernen Geschirre des jetzt ohnehin schon vielfach angewandten gut emaillirten eisernen Geschirres zu bedienen.

Die Rübenzuckerfabrikation in landwirthschaftlicher, technisch-chemischer und statistischer Hinsicht.

Von Dr. Heinrich Böhnke-Reich.

I. Geschichtliches und Allgemeines.

Der Apotheker Marggraf in Berlin war der erste, welcher im Jahre 1717 in einer der königl. preuss. Akad. der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung das Vorhandensein von krystallisirbarem Zucker in der Runkelrübe (dem Mangold) nachwies und auf die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Landwirthschaft und die Fabrikation von einheimischem Zucker aufmerksam machte. Er schied aus der weissen Rübe 6,2 und aus der rothen Varietät 4,5% Zucker ab. Seine Beobachtungen blieben indessen unbeachtet, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts 1786 Achard in Berlin sich von neuem mit der Herstellung von Zucker aus Rüben beschäftigte, und es dahin brachte, bis zu 6% kryst. Zucker und 4% Melasse

aus der Rübe und zwar im Grossen abzuscheiden. Waren Marggraf's wichtige Untersuchungen ein halbes Jahrhundert hindurch ohne Beachtung geblieben, so waren die erhaltenen Resultate Achard's nach einer vorübergehenden Aufregung, die sie hervorriefen, auch nahe daran, der Vergessenheit anheimzufallen. Lampadius in Freiberg war der erste, der eine Rübenzuckerfabrik anlegte. Achard selbst errichtete eine Fabrik auf dem Gute Cunnern in Schlesien, welches ihm von Friedrich Wilhelm II. geschenkt worden war, und verband später damit eine ziemlich und besonders von Ausländern besuchte Fachschule für künftige Rübenzuckerfabrikanten, ohne dass jedoch das Etablissement einen besondern Aufschwung genommen hätte. 1805 errichtete der Baron v. Koppy eine Anstalt zu Krain. Andere Fabriken, die in Deutschland und Frankreich entstanden, kamen auch nicht weit. Der erhaltene Rübenzucker war von geringer Qualität und dazu fast noch einmal so theuer als der Zucker aus dem Zuckerrohr. Wie gesagt, alle Bemühungen der damaligen Zeit, eine heimische Zuckerindustrie zu gründen, würden vergeblich gewesen sein, wären sie nicht zufällig in eine Periode gefallen, welche mit gebieterischer Nothwendigkeit die Aufmerksamkeit der Regierungen auf die Erzeugung von vaterländischem Zucker lenkte. Die continentale Politik des ersten Napoleon versuchte die Verhältnisse Europas zu den übrigen Welttheilen zu zerstören. Allgemeiner Krieg gegen die Producte der Colonien und gegen England sollte eine Lähmung des Handels bewirken und den Continent unabhängig von England machen. Der Preis der Colonialwaaren steigerte sich ausserordentlich; für einen Ctr. Zucker, für welchen man im Jahre 1805 22—36 Thl. zahlte, musste man im Jahre 1811 100—200 Thl. geben — eine genügend starke Triebfeder zur Darstellung von einheimischem Zucker. Hierzu kam noch, dass Napoleon die neue Industrie mächtig unterstützte. Er wies 1 Mill. Fr. und 32000 Hektaren (125000 Morgen) an, um die Herstellung des Zuckers aus Rüben in grossem Maassstabe zu erproben und auszubeuten. Ein Decret vom 18. Juni 1810 bewilligte dem Chemiker Joseph Louis

Proust zu Paris eine Summe von 100,000 Fr. unter der Bedingung, dass er seine Entdeckung des Traubenzuckers durch Anlegung von Fabriken im südlichen Frankreich praktisch nutzbar mache. Obgleich dergestalt im Elend lebend, dass, wie er selbst sagt, er genöthigt war, kostbare Mineralien, die er zur Analyse bestimmt hatte, zu dem Kaufmann zu tragen und diesem zu sagen: fac, ut lapides isti panes fiant, machte Proust keine Anstalt, den Preis zu erwerben. Der Technik fremd, blieb er seiner Bestimmung treu, indem er sein Leben dem Dienste der Wissenschaft weihte.

Ein anderes Decret vom 15. Jan. 1812 ordnete die Errichtung von 5 Schulen an, in denen die Rübenzuckerfabrikation theoretisch und praktisch gelehrt werden sollte, und befahl die Ausfertigung kaiserliche Licenzen für 500 Fabriken und die Gründung von 4 auf Staatskosten betriebenen Etablissements, welche aus dem Ernteertrag von 1812 und 1813 2 Mill. Kilogramme Zucker liefern sollten. Ein drittes Decret gab die Zuckerfabrikation als Hausgewerbe frei und sollte den Landwirth in den Stand setzen, sich seinen Bedarf an Zucker selbst zu bauen.

Die Bestrebungen Napoleons traf anfänglich Spott und Hohn. Heeren schildert eine Caricatur aus der damaligen Zeit, welche die Ansichten der Zeitgenossen in der Rübenzuckerfrage trefflich charakterisirt. Der König von Rom sitzt auf dem Schoosse seiner Amme und schreit Zeter. Diese steckt ihm eine Rübe in den weit geöffneten Mund und sucht ihn mit den Worten zum Schweigen zu bringen: Taisez vous donc, mon prince, papa dit que c'est du sucre.

Zu der nemlichen Zeit warf sich auch in Deutschland der Eifer der Geldmänner auf die Zuckerindustrie. Es entstanden wohl gegen 200 Fabriken, die aber sämmtlich, weil sie auf zu künstlichem Untergrunde ruhten, nicht länger ihre Existenz fristeten, als das Continentalsystem dauerte, zumal den deutschen Fabriken nicht der Schutz zu Theil wurde, welchen die französischen Schwesterfabriken genossen. Nur 2 Fabriken in Deutschland, die von Koppy in Schlesien und Wieninger in Fürstenzell bei Passau, arbeiteten fort. Vielleicht

hätte indessen damals schon die neue Industrie Wurzel fassen können, wäre nicht die Mehrzahl der Fabriken von Speculanten angelegt gewesen, die mehr die in Aussicht gestellte hohe Prämie als die eigne Befähigung zu industriellen Unternehmungen getrieben hatte. Zudem waren die meisten Fabriken an unpassenden Orten und mit einem Capitalaufwande angelegt, welcher den niedrigen Zuckerpreis nach der Aufhebung der Continentalsperre nicht ertragen konnte. Der letztere Umstand machte namentlich diejenigen Fabriken unmöglich, welche mit fremdem Betriebscapitale arbeiteten und bei dem mangelnden Vertrauen, das allmälig Platz griff, keine Unterstützung mehr fanden, dazu kam die Sucht der damaligen Zeit, die Sache selbst ins Lächerliche zu ziehen und es öffentlich auszusprechen, Rübezahl habe die Rübenzuckerfabrikanten nur foppen wollen.

Unmittelbar nach der Continentalsperre in Deutschland errichtete Fabriken, z. B. die von Nathusius in Alt-Haldensleben, hatten zwar kein Glück in Folge mangelhaften Betriebes und grosser Unsicherheit in dem Verfahren, sie wiesen aber dennoch der später so üppig wuchernden Rübenzuckerindustrie den für sie besonders geeigneten Boden an. Im Norddepartement in Frankreich blühte dagegen die Erzeugung von Zucker aus Rüben in Folge einer zweckmässigen Combination der Zuckerindustrie mit Ackerbau und Viehwirthschaft fort, sowie in Folge gewisser Regierungsmaassregeln, welche die einheimische Zuckerproduction begünstigten, zu gleicher Zeit aber auch den Colonialhandel monopolisirten. Das Gesetz vom 17. Mai 1826 gab dem Colonialzucker, der 49 Fr. 50 Ct. Eingangszoll zahlte, bei seiner Ausfuhr als Raffinade einen Rückzoll sammt Prämie von 120 Fr. auf 100 Kilogr. Hierdurch genossen die Rübenzuckerfabrikanten 50 Ct. Productionsprämie per Kilogr. und bei der Ausfuhr 1 Fr. 20 Ct. Ausfuhrprämie. Kein Wunder, dass sich diese Fabrikation seit 1828 rasch so ausdehnte, dass für die Colonien Nachtheil zu fürchten war. Nachdem die Regierung so durch ihre Prämie die ungerechtfertigsten Speculationen in der Rübenzuckerfabrikation hervorgerufen hatte, durfte sie sich

auch nicht wundern, wenn die Unternehmer für alle Arten von Verlust, der sie betroffen, häufig Entschädigung von ihr verlangten. Eine Entschädigung wurde natürlich nicht bewilligt, und das grossgezogene Schoosskind der Rübenzuckerindustrie wurde am Ende so unbequem, dass man ihm einen Theil der zugestandenen Vortheile (die Prämie) direct wieder entzog, ihm ferner einen zweiten Theil indirect abnahm (durch die Rübenzuckersteuer), so dass diese so lange verwöhnte Industrie sich nach und nach den natürlichen Bedingungen anpasste, unter denen allein sie gedeihen kann.

Der blühende Zustand der französ. Rübenzuckerfabriken regte auch in Deutschland in den 30ger Jahren zu neuen Versuchen an, deren Resultate so glänzend ausfielen, dass unter dem Schutze von Zollmaassregeln bereits in dem Betriebsjahre 1836—37 122 Fabriken 25,346 Ctr. Zucker darstellten. Im Betriebsjahre 1856—57 verarbeiteten im Zollvereine 233 Fabriken 27,551,209 Ctr. Rüben, wobei je 12—13 Ctr. Rüben 1 Ctr. Zucker gaben. Die Geschichte der Entwicklung der deutschen Rübenzuckerindustrie ist in vieler Hinsicht von Interesse, namentlich auch, weil sie ein Beispiel davon liefert, wie gerade eine Steuer die Entwicklung einer Industrie, statt sie zu hemmen, fördern kann. Im Zollverein wird bekanntlich die Steuer nicht von dem Fabrikat, dem Zucker, sondern von dem Rohmaterial, den Rüben, und zwar dem Gewichte nach erhoben. Indem man die Annahme zu Grunde legte, dass die durchschnittliche Zuckerausbeute nur 5% betrage, also zur Herstellung von 1 Ctr. Zucker 20 Ctr. Rüben erforderlich seien, wurde auf den Ctr. verarbeitete Rüben eine Steuer von $1\frac{1}{2}$, später von 3 Sgr. gelegt. Als man sich überzeugte, dass 15 Ctr. Rüben in Folge verbesserten Fabrikbetriebes 1 Ctr. Zucker zu geben vermögen, erhöhte man die Steuer auf 6 Sgr. Seit 1858, wo die besten Fabriken nur 12—$12\frac{1}{2}$ Ctr. Rüben zur Darstellung von 1 Ctr. Zucker bedürfen, beträgt die Rübensteuer $7\frac{1}{2}$ Sgr. vom Ctr. Der Fabrikant zahlt offenbar um so weniger Steuer vom Ctr. seines Productes, je mehr Zucker er aus derselben Rübenmenge gewinnt. Auf diese Weise hat er einen beständigen Sporn,

seine Methoden zu verbessern. Die Grenze der Verbesserung, was die Zuckerausbeute betrifft, ist jedoch fast erreicht, da bei einem durchschnittlichen Gehalt von 10 % Zucker 10 Ctr. Rüben zur Fabrikation von 1 Ctr. Zucker gehören, vorausgesetzt, dass aller Zucker der Rübe in Gestalt von Rohzucker gewonnen werde, was jedoch schwerlich zu erzielen ist.

II. Bau der Rübe und Landwirthschaftliches.

Die Stammpflanze der Runkelrübe (Zuckerrübe, Mangold, Beta vulgaris) ist eine ziemlich unscheinbare Pflanze, welche an den Gestaden des Mittelmeeres, hauptsächlich an der spanischen, portugiesischen und dalmatischen Küste wild wächst und in die Familie der Oleraceen gehört. Nach Olivier de Serres ward die rothe Varietät gegen Ende des 16. Jahrhunderts aus Italien nach Frankreich gebracht, von wo aus sie sich über Deutschland, die Niederlande und England verbreitete. Lange Zeit war man der irrigen Meinung, die Runkelrübe sei ein Bastard der rothen und weissen Rübe, eine Ansicht, welche nur in der Kindheit der Wissenschaft möglich war. Anfangs gehörte die Rübe der Gartencultur an. Man baute sie wegen ihrer schmackhaften Blattstengel als Gemüse, und die rothe Varietät der Wurzeln wegen, bis sie gegen Anfang des 19. Jahrhunderts in die Reihe der Futterpflanzen trat. Aber auch als solche fand sie von Seiten der Landwirthe nicht die ihr gebührende Würdigung, bis endlich, wie oben auseinandergesetzt, die Continentalsperre ihren grossen Zuckergehalt wieder in Erinnerung brachte. Seitdem hat sie als Industrie- oder Fabrikpflanze die grösste Bedeutung erlangt. Es ist die Aufgabe der Landwirthe, auf einer gegebenen Fläche das Maximum an zuckerreichsten Rüben zu erzeugen, die Aufgabe des Agriculturchemikers, den durchschnittlichen Zuckergehalt von 10—10,5 % durch Abänderung des Ernährungsprocesses, durch zweckmässige Düngung und sorgfältige Pflege der Pflanze zu erhöhen.

Zahlreiche Analysen ergaben einen Zuckergehalt von 12 sogar bis zu 14 %. Welcher Triumph für die Wissenschaft

des Ackerbaues, wenn es gelungen sein wird, die Ausnahme zur Regel zu machen und allen Rüben einen Zuckergehalt von 12—14% zu geben. In dieser Richtung lassen sich von der Agriculturchemie noch wahre Wunder erwarten. Vilmorin in Lyon bestrebte sich, eine neue und zuckerreichere Rübenart zu erzeugen, indem er die zuckerreichsten Rüben zur Fortpflanzung wählte. Die erhaltenen Resultate waren nicht unbefriedigend.

Zuckergehalt, sowie Grösse und Gewicht der Zuckerrüben hängen wesentlich von der Varietät und vom Standort ab. Unter allen Varietäten hält man die ganz weisse schlesische Rübe für die geeignetste zur Zuckerproduction. Sie ist birnförmig, hat hellgrüne, aufrecht stehende Blattstengel, breite Blätter und weisses Fleisch. Andern Erfahrungen zu Folge verdient jedoch die weisse, mehr spindelförmige Rübe mit röthlicher Schale den Vorzug. In Betreff der Wahl des Bodens ist man allgemein der Ansicht, dass ein lehmiger Sand- oder ein sandiger Lehmboden, welcher genügend locker aber doch noch so bindend ist, dass er nicht leicht austrocknet, für den Bau der Zuckerrübe am besten sich eigne. Ein Boden, welcher Kartoffeln in hinreichender Quantität und Güte zu liefern vermag, eignet sich auch für Zuckerrüben. In der Provinz Sachsen nennt man einen Boden Rübenboden, auf dem Gerste gut gedeiht, Weizen nicht sicher fort kommt und der für Klee ungeeignet ist.

Girardin und Dubreuil erhielten bei vergleichenden Versuchen über das Productionsvermögen der verschiedenen Varietäten der Rüben in verschiedenen Bodenarten Resultate, welche für die Praxis von grösster Wichtigkeit sind. So lieferte die weisse schlesische Rübe auf einem magdeburger Morgen

in reinem, angeschwemmten Sand	29,600 Pfd. Rüben
in humosem oder torfigem Sand	22,890 „ „
in Thonboden	24,012 „ „
in Kalkboden	16,980 „ „

Die genügende Tiefe des Ackerbodens ist bei dem Bau der Rübe wichtig.

Da die Wurzeln der Rüben hauptsächlich Pfahlwurzeln sind und desshalb in die Erde dringen, so verlangen sie eine durchlassende Ackerkrume von 18 Zoll Mächtigkeit. Der Zucker wird in der Rübe nicht wie im Zuckerrohr unter der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen gebildet; es ist desshalb nicht nöthig, dass das Feld den Sonnenstrahlen anhaltend ausgesetzt sei. Man will sogar neuerdings die Beobachtung gemacht haben, dass das Licht auf die Wurzeln einen schädlichen Einfluss ausübe, insofern sich in den dem Lichte ausgesetzten Wurzeltheilen Substanzen bilden, die der Zuckergewinnung nachtheilig sind. An vielen Orten fängt man darum an, die Rüben zu behäufeln. Die Rüben verlangen zu ihrer vollkommnen Ausbildung eine Vegetationsperiode von 6—7 Monaten, was eine möglichst frühe Aussaat im Frühjahr verlangt. Man nimmt die Cultur nach 2 verschiedenen Methoden vor: nach der Saat- und der Pflanzmethode. Bei der ersten wird die Aussaat unmittelbar da vorgenommen, wo der Standort der Rüben sein soll. Diese Methode hat im Vergleich mit der Pflanzmethode den Vortheil, dass sie weniger Arbeit verursacht und den Rüben gestattet, tiefer und fester zu wurzeln, wesshalb sie bei grosser Trockenheit besser gedeihen als die verpflanzten; sie führt aber auch zugleich den Nachtheil mit sich, dass bei ihr ein grösseres Saatquantum nöthig wird als bei der Pflanzmethode. Wenn man die Körner mit den Samenkapseln aussäet, so braucht man ungefähr 4—5 Pfd.; sind die Körner von ihrer Hülle befreit, so genügen $1\frac{1}{2}$—2 Pfd. Samen p. Morgen.

In vielen Gegenden, namentlich in Deutschland, cultivirt man die Rübe durch die Pflanzmethode, d. h. man säet die Samen auf ein Pflanzbeet und versetzt nachher die jungen Pflanzen. Pabst sagt über die beiden Culturmethoden: „die Saatmethode verdient, wegen grösserer Sicherheit des Gedeihens und weil dabei keine Unterbrechung des Wachsthums wie bei der Verpflanzung eintritt im allgemeinen den Vorzug und ist namentlich dort, wo die Rübe für die Zuckergewinnung gebaut wird, anzurathen. Da indessen nicht in jeder Localität

das Land zur rechten Zeit im geeigneten Zustande sein kann, im ersten Frühjahre ohnedies die Arbeiten sich sehr drängen, der vorräthige Dünger auch schon für andere Gewächse in Anspruch genommen ist, so erscheint dennoch die Wahl der Pflanzmethode theilweise oder ausschliesslich bei nicht wenig Wirthschaften gerechtfertigt.“ Nach der Köchlin'schen Pflanzmethode gewinnt man 2 Monate an der gewöhnlichen Zeit bis zur Reife, wenn man die Pflänzchen unter Glasbeeten zieht und dann im März verpflanzt. Auf diese Weise will Köchlin einen Rübenertrag von 170,000 Pfd. (entsprechend 13000 Pfd. Zucker) von dem preussischen Morgen erhalten haben.

Die Rübe ist eine 2jährige Pflanze: in dem ersten Jahre entwickelt sie nur Wurzeln und Blätter, im 2. Jahre trägt sie dann den Samen. Während des ersten Jahres schöpfen Blätter und Wurzel aus der Atmosphäre und der Ackerkrume atmosphärische und mineralische Nahrungsmittel und grosse Mengen Wasser, welche Stoffe von den Blättern verarbeitet, zum Theile zum Wachsthum der Wurzeln beitragen und sich in dem Zellgewebe der Wurzeln ansammeln, um im nächsten Jahre zur Entwicklung des Blüthenstengels und der Samen verwendet zu werden. Gerade die Ansammlung jener Flüssigkeiten in dem Wurzelgewebe ist es, welche die Rübe zur Gewinnung des Zuckers so geeignet macht. Die beste Zeit für die Rübenernte würde demnach ohne Zweifel diejenige sein, in welcher die Rübe am meisten entwickelt ist und in ihren Gefässen die grösste Menge des zuckerreichen Saftes aufgespeichert hat. Da die Vegetation der Rübe den Winter hindurch nicht ruht, wenn diese auch dann nur in weniger merkbarer Weise vor sich geht, so wäre der passendste Zeitpunkt zur Rübenernte im Frühjahr, wann der Zelleninhalt der Wurzel zum Theil zum Aufbau des Blüthenstengels verwendet werden soll. Leider verträgt die Rübe nicht den Frost der nördlichen Winter, und man ist genöthigt, anstatt die ergiebigere Frühjahrsernte abzuwarten, schon im Herbste zur Ernte zu schreiten. Vor der Ernte werden die zu Samenträgern bestimmten Rüben ausgesucht, jede liefert im Durchschnitt $^1/_2$ Pfd. Samen, der mehre Jahre keimfähig bleibt.

Der Ertrag der Rüben richtet sich nach der Art der Rüben, nach dem Culturzustande des Bodens, nach der Beschaffenheit der Pflanze und namentlich auch nach der Witterung. Grosse Rüben liefern dem Gewichte nach mehr per Morgen, aber nicht immer so viel Zucker als kleinere Rüben. Bei einer und derselben Rübenvarietät nimmt die Wässrigkeit des Saftes mit dem Gewichte der Rübe zu, oder mit andern Worten, der Zuckergehalt für gleiche Gewichtsmengen Rüben ab. Hermann fand in reifen Rüben

von	1/4	Pfd. Gewicht	13 %	Zucker
„	1/2–1	„ „	11—12 „	„
„	2	„ „	8—10 „	„
„	3	„ „	6— 7 „	„

Der Zuckergehalt der Rüben vergrössert sich mit dem Wachsthum derselben, erreicht im Frühjahr sein Maximum und verschwindet von da ab nach und nach vollständig, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Peligot fand in einer Rübe geerntet am	2. Aug.	5 %	Zucker
„ „ „ „ „	7. Sept.	7,3 „	„
„ „ „ „ „	26. Sept.	10,0 „	„
„ „ „ „ „	15. Nov.	14,4 „	„
in einer in Blüthe stehenden Rübe		9,8 „	„
in Samen tragenden, 2jährig. Rüben		0,0 „	„

Durch Versuche Peligot's war bereits nachgewiesen, dass, wenn der Runkelrübensamen zur Reife gediehen, die Wurzel nichts mehr von dem in dem ersten Vegetationsjahre angesammelten Zucker enthält. Neuere Untersuchungen Corenwinders, deren nächster Zweck es war, zu ermitteln, in welche Epoche das Schwinden des Zuckers fällt, ob es stetig in dem Maasse, wie sich die Blattorgane entwickeln, vor sich geht, oder zu einer bestimmten Zeit stattfindet, ergaben Folgendes:

1) Die Dichtigkeit des Saftes erleidet während der Bildung der ersten Blätter einen kleinen Rückgang, nimmt aber dann nicht merklich ab bis zu der Zeit, wo der Samen der Reife nahe kommt.

2) Der Wassergehalt ist im Moment der Samenreife etwas grösser.

3) Der Zuckergehalt erleidet während der Entwicklung der ersten Blätter eine leichte Verminderung, nimmt bei der weitern Vegetation nicht merklich ab, mindert sich erst stärker beim Erscheinen der Samenkörner und verschwindet rasch, während dieselben reifen.

4) In der Periode der Körnerbildung vermehrt sich der Gehalt an wahrscheinlich zum grossen Theil salpeters. Kali beträchtlich, von dem die Rübe am Ende der Vegetation circa 5 Mal mehr besitzt als die einjährige Wurzel.

5) Die Holzfaser scheint in den Rüben, welche reife Körner gegeben haben, in gewissem Verhältniss aber nicht in dem Maasse zuzunehmen, als man nach der faserigen Structur erwarten sollte.

6) Die Menge der Asche vermehrt sich — hauptsächlich in Folge des grössern Kali- und Kieselerdegehaltes — beträchtlich.

7) Die Stickstoffmengen in beiderlei Rüben sind fast gleich, Corenwinder erklärt es jedoch für eine Täuschung, wenn man annehmen wollte, die stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile hätten in der samentragenden Rübe nicht abgenommen, da ein grosser Theil des Stickstoffs in letzteren vom Salpetergehalt herrühre.

8) Die Phosphorsäure verschwindet im Laufe des zweiten Jahreswuchses aus der Rübe, um sich in die Körner zu begeben. (*Landwirthschaftliches Centralbl. — Arch. d. Pharm. Oct. 1861. S. 48.*).

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass das Interesse des Landwirths dem Interesse des Zuckerfabrikanten geradezu entgegengesetzt ist. Der erstere bemüht sich, möglichst starke Rüben zu erzielen, um den Gewichtsertrag von einem Morgen zu erhöhen; der letztere dagegen, der die Steuer von den Rüben dem Gewichte nach zu zahlen hat, sucht möglichst zuckerreiche Rüben zu erhalten, also Rüben von mittlern Dimensionen, welche ausserdem auch Rückstände geben, die reich sind an fester Substanz

und somit grössern Nahrungswerth besitzen. Es schliessen daher zuweilen die Zuckerfabrikanten mit den Rübenproducenten Contracte in der Art ab, dass ein gewisser Ertrag vom Morgen als Normalgewicht gesetzt wird, und dass, sobald die Ernte das Normalgewicht übersteigt, der Preis sämmtlicher Rüben niedriger gestellt wird. Da die Bodenbeschaffenheit und die Cultur von so mächtigem Einflusse auf den Zuckergehalt der Rüben sind, so ergiebt sich daraus der grosse Vortheil der Verschmelzung der Zuckerfabrikation mit der Landwirthschaft. Derjenige Rübenzuckerfabrikant, welcher seine Rüben selbst baut, ist bei sonst gleichen Verhältnissen jedenfalls besser daran als der, welcher die Rüben von dem Rübenproducenten kaufen muss.

Bemerkenswerth ist noch der nachtheilige Einfluss des Kochsalzes in dem Ackerboden auf den Zuckergehalt der Rüben, ein Einfluss, der in der Nähe der hessischen Saline Nauheim beobachtet worden ist. In Folge des Fruchtwechsels war ein Feld in der Nähe der Gradirhäuser mit Zuckerrüben bestellt worden. Man erhielt eine Ernte von gutem Aussehn, aber einen fadeschmeckenden Saft, in welchem kaum Spuren von Zucker enthalten waren.

Ueber den Ertrag an Rüben in verschiedenen Gegenden hat man folgende Angaben von Stölzel: Es liefert in Oesterreich ein österreichisches Joch 21,600—30,000 Wiener Pfd. (1 wiener Pfd. = 1,19 preuss. Pfd.) Rüben, nach anderer Angabe bei mittlerem Boden und guter Cultur 350—400 Ctr. Rüben. In Böhmen liefert ein österreichisches Joch durchschnittlich 240 Ctr., als reichliche Ernte gilt über 300 Ctr. In Preussen giebt ein Morgen im Durchschnitt 146 Ctr. Thaer giebt an: der Ertrag vom Morgen könne bis auf 300 Ctr. gebracht werden, indessen sei dies etwas Ausserordentliches und man könne selbst auf angemessenem Boden nur 180 Ctr. per Morgen annehmen. In der Gegend von Magdeburg rechnet man, dass jeder Quadratfuss 1 Pfd. Rüben gebe; dies betrüge auf den Morgen 235 Ctr. Man muss aber davon $^1/_4$ missrathener Rüben abziehen. Im Gross-

herzogthum Baden liefert ein preuss. Morgen 120 — 160 Ctr. Rüben. In Frankreich erntet man auf der Hektare (1 preuss. Morgen = 0,255 Hektare) in den nördlichen Departements 40,000 Kilogr., in andern Departements 25,000 Kilogr. Rüben. Nach Boussingault erhält man in Frankreich von der Hektare im Durchschnitt 30,000 Kilogr. Rüben.

Nach Gouvion zu Denain haben in Folge einer verheerenden Rübenkrankheit die durchschnittlichen Ernten, namentlich in der Umgegend von Valenciennes, von 1847 — 51 in folgender Weise sich gestaltet:

1847	60,000	Kilogr.	per	Hektare.
1848	50,000	„	„	„
1849	41,000	„	„	„
1850	33,000	„	„	„
1851	20,000	„	„	„

Nehmen wir eine durchschnittliche Ausbeute von 8 % Zucker aus der Rübe an und reduciren wir vorstehende Flächenmasse auf den preussischen Morgen, so erhalten wir folgende Zusammenstellung für die Zuckerausbeute.

Es liefert ein preussischer Morgen:

in	nach	Rüben überhaupt in Ctr.	Fabrikationsfähige Rüben in Ctr.	Zucker in Pfunden
Oesterreich	Krause	104—145	88—123	770—1084
„	Burger	169—193	143—164	1256—1560
Böhmen	Neumann	112—145	95—123	836—1160
Preussen	Lüdersdorf	146	124	1088
„	Thaer	180	153	1336
Baden	Stölzel	120—160	102—136	896—1196
Frankreich nördl. Depart.	Dumas	198	168	1476
andere „	Dumas	124	105	924
Frankreich	Boussingault	149	127	1116.

Nach Stöckhardt wurden im Jahre 1851 auf 1 Hektare gebaut:

	Rüben in Kilogr.	Darin Zucker in Kilogr.
Im zweiten Jahre der Düngung	28000	3740
Bei halber Guanodüngung	37400	4400
Bei halber Stallmistdüngung	42260	5140
Bei combin. Guano- u. Stallmistdüngung	51400	5420.

Man darf sich indessen durch solche Zahlen nicht täuschen lassen; wenn auch durch reichlichere Düngung die Zuckerausbeute zunimmt, so vergrössert sich auch dadurch die Menge der Eiweisskörper und der Mineralsubstanzen, welche der Gewinnung von kryst. Zucker grosse Schwierigkeiten in den Weg legen.

III. Zusammensetzung der Rübe.

Eine reife Rübe zerfällt von der Wurzelkrone aus in 2 Theile, von welchen der innere, der die eigentliche Wurzel bildet, aus concentrischen, gefässreichen Ringen besteht, welche von einander durch mehr oder minder dichte Schichten von Saftbläschen getrennt sind. Die Gefässröhren enthalten keinen Zucker, welcher dagegen in den Saftbläschen in grösserer oder geringerer Menge flüssig vorhanden ist; diejenigen Bläschen, welche den Gefässen zunächst liegen, sind kleiner, stehen gedrängter und enthalten weder Stärkemehl noch krystallisirte Salze. Der über der Erde befindliche Theil der Rübe ist arm an Zucker. Die mittlere chemische Zusammensetzung einer guten schlesischen Rübe ist folgende:

Wasser	83,5
Zucker und Spuren von Dextrin (ungefähr 0,1)	10,5
Cellulose	0,8
Albumin, Caseïn und andere eiweissähnliche K.	1,5
Fett	0,1
Organ. Substanzen, wie Aepfels., Pektin u. Pektins., sich färbender Stoff, Asparagin u. s. w. Organ. Salze als oxals. u. pektins. Kalk, Kali u. Natron Unorganische Salze, als salpeters., schwefels. Kali, Chlorkalium, phosphors. Kalk u. Magnesia u. s. w.	3,6
	100,0.

Die Rübe enthält nur krystallisirbaren Zucker, keinen Schleimzucker, wie man früher glaubte. Hermann fand zwischen 6,7 und 12,7, im Durchschnitt 10,17; Bley 12,5; Peligot sogar 14,4% Zucker.

Nimmt man den ganzen Ertrag eines Morgens in mittlerem Boden zu 13,000 Pfd. Rüben an, so lässt sich berechnen, dass durch die Wurzel dem Boden gegen 100 Pfd. mineralische Bestandtheile (namentlich Kalisalze, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia etc.) entzogen werden. Da bei einem rationellen Rübenbau die Blätter in dem Boden als Dünger zurückbleiben sollen, und der Ertrag an grünen Blättern im Durchschnitt 9125 Pfd. per Morgen beträgt, welche 218 Pfd. Mineralsalze enthalten, so würde dem Boden durch die Blätterdüngung weit mehr zurückgegeben, als ihm durch die Wurzeln entzogen wurde. Man könnte demnach veranlasst werden, die Rübe zu den bodenverbessernden, selbst zu den bodenbereichernden Pflanzen zu zählen, und sie als eine geeignete Vorgängerin für Cerealien in der Fruchtfolge zu behalten; die Erfahrung hat aber gelehrt, dass ungeachtet der beträchtlichen Rückstände, welche die Pflanze im Boden lässt, der Weizenertrag nach Rüben in der Regel nur mittelmässig zu nennen ist.

IV. Aufbewahrung der Rüben.

Die Aufbewahrung der Rüben für die Dauer der Zuckerfabrikation (die Campagne), also von Anfang October bis März oder April, bietet viele und grosse Schwierigkeiten dar, was sich leicht begreifen lässt, wenn man erwägt, dass die Rübe 5 mal mehr Wasser als feste Theile und unter den letztern die Eiweisskörper enthält, welche sich in so verdünnten Lösungen mit grosser Leichtigkeit in Fermente umsetzen und eine Zerstörung des Zuckers nach sich ziehen. Die Aufbewahrung der Rüben wird dadurch noch schwieriger, dass der Fabrikant nicht allein für die Erhaltung der Rüben überhaupt Sorge zu tragen hat, sondern hauptsächlich für die Erhaltung des Rübensaftes in einem Zustande, in welchem

daraus eben so leicht wie aus dem Saft der frischen Rüben Zucker gewonnen werden kann. Die Aufgabe der Aufbewahrung ist, die Rübe gegen Frost, Fäulniss und Keimung so lange zu schützen, als die Campagne dauert. Da Feuchtigkeit, Licht und Wärme die Keimung und die Zersetzung des Zuckers begünstigen, so hat man die Rüben hauptsächlich vor diesen Agentien zu schützen. Die Fäulniss wird befördert durch fehlenden Luftwechsel und durch Verletzung und Quetschungen der Rüben. Nach der ältern Aufbewahrungsmethode schichtet man die Rüben in Gruben auf dem Felde ein und bedeckt dieselben mit Stroh und Erde; eine Tiefe von 4 — 5′ ist die passendste, weil bei grösserer Tiefe die unten befindlichen Rüben durch das Gewicht der darüber liegenden beschädigt werden würden. Zur Herstellung des erforderlichen Luftwechsels befinden sich am Boden der Grube der Länge nach schmale Gräben, in welche man mit Stroh umwickelte Pfähle steckt. Nachdem die Rüben um die Pfähle herum eingesetzt worden, entfernt man die letzteren. Die so entstandenen senkrechten Kanäle stehen mit den erwähnten Gräben in Communication und wirken wie Luftzüge.

Das Schwefeln der Rüben d. h. die Imprägnation derselben mit Dämpfen schwefliger Säure hat sich als gutes Mittel gegen solche Zerstörungen bewährt, die durch Abfälle der Rüben in öfter benutzten Gruben entstehn. Anstatt der Gruben wendet man auch bedeckte oberirdische Magazine an, in welchen sich die Rüben viel besser conserviren lassen. Steter Luftwechsel in den Magazinen ist vortheilhaft, indem dadurch eine Erhitzung vermieden und der Wassergehalt der Rüben vermindert wird; (nach Dubrunfaut können dieselben dabei unter Umständen 40—50 % an Gewicht verlieren). Zuckerreiche Rüben verderben weniger leicht als zuckerarme, wässrige. Längeres Liegen der Rüben an der Luft oder an der Sonne ist sehr nachtheilig, da derartig gewelkte Rüben einen sauern Saft liefern, welcher Zucker von geringer Qualität giebt.

Es ist immer zweckmässig, die grössern Rüben zuerst zu verarbeiten, weil diese weniger leicht aufbewahrt werden können als die kleinen. Es ist bis jetzt noch kein Mittel aufgefunden, durch welches die Rüben unverändert für die Dauer einiger Monate aufbewahrt werden könnten. Einer längst feststehenden Erfahrung nach verringert sich die Zuckerausbeute fortwährend mit der Campagne d. h. die Rübe giebt um so weniger krystallisirbaren Zucker, je länger sie aufbewahrt wird. Von Wichtigkeit ist desshalb die Methodè von Schützenbach geworden, die Rüben sofort nach der Ernte zu zerschneiden, die Schnitte zu trocknen und im trocknen Zustande aufzubewahren.

V. Prüfung der Rübe auf ihren Zuckergehalt.

Einfache und leicht ausführbare Methoden, den Zuckergehalt einer Rübe zu bestimmen, die sich durch die Schärfe ihrer Resultate auszeichneten, giebt es leider nicht. Giebt sich die Rübe äusserlich als gut zu erkennen, ist sie in geeignetem Boden und in zweckmässiger Cultur erbaut worden, so kann man aus dem specifischen Gewichte des Saftes auf den Zuckergehalt schliessen, denn je grösser das spec. Gew., desto grösser der Zuckergehalt. Diese Probe ist aber nur unter den angegebenen Verhältnissen anwendbar, da die Salze in der Rübe auf das spec. Gew. von grossem Einflusse sind und salzreiche aber zuckerarme Rüben ebenfalls ein hohes spec. Gew. haben können.

Einen sichern Anhalt über den Zuckergehalt giebt die Bestimmung der Trockensubstanz der Rübe. Gute und zuckerreiche Rüben hinterlassen nach dem Trocknen in gelinder Wärme c. 20 % Trockensubstanz, von welchen man etwa 13% für Zucker, 2% für lösliche Bestandtheile und 5% für Cellulose und Pektin rechnen kann. Nach der Methode von Gall, den Zuckergehalt der Rüben aus dem Gewichtsverlust zu berechnen, der bei der Gährung in Folge der entweichenden Kohlensäure eintritt, wendet man 20 Loth

Rübensaft an: $^1/_{10}$ preuss. Loth Gewichtsverlust entspricht 1 % Zucker.

Die verbesserte Einrichtung des Polarisationsapparates hat es möglich gemacht, denselben zu ziemlich genauer und rascher Bestimmung des Zuckergehalts der Rüben anzuwenden. Bei dem Rübensafte kann man den Zuckergehalt in Gewichtsprocenten unmittelbar proportional der Drehung der Polarisationsebene annehmen. Eine Drehung (nach Mitscherlich's Apparat) von

14° =	9,76 %	Zucker
15° =	10,47 „	„
16° =	11,54 „	„
17° =	11,86 „	„
18° =	12,60 „	„
19° =	13,26 „	„
20° =	13,95 „	„

VI. Darstellung des Rübensaftes zur Zuckerbereitung.

In der Rübe findet sich der Saft in Zellen eingeschlossen. Um diesen Saft, der den Zucker enthält, zu gewinnen, muss man die Zellen zerstören oder aufschliessen und zwar entweder durch Zerreiben der Rüben oder durch Aussetzen derselben der Siedehitze. Die Trennung des Saftes von den zerstörten Zellen kann entweder geschehen durch Auspressen oder durch Auslaugen (Maceration). Je nachdem man den Saft auf die eine oder die andere Weise zu erhalten sucht, unterscheidet man die Reib- u. Pressmethode und die Macerationsmethode. Nach der ersten und gebräuchlichern Methode reinigt man die Rüben zunächst durch Waschen von der anhängenden Erde, zerreibt sie dann zu einem Brei, aus welchem man durch Auspressen den Saft gewinnt. Der so erhaltene Saft enthält neben dem Zucker andere Stoffe gelöst, welche entweder entfernt oder unschädlich gemacht werden müssen. Zuerst wird durch Behandeln mit Kalk, durch die sog. Läuterung oder Defäcation, ein Theil der schädlichen Stoffe beseitigt, und darauf der geläuterte Saft durch Eindampfen

concentrirt. Der concentrirte Saft wird weiter gereinigt und namentlich von dem Kalke durch Filtriren durch Knochenkohle befreit. Nach der Filtration heisst der Saft Klärsel; er wird so weit eingekocht, dass beim Erkalten der grösste Theil des krystallisirbaren Zuckers als Rohzucker sich abscheidet. Der noch flüssig gebliebene Theil, der grüne Syrup, wird von dem ersten Producte, dem Zucker, getrennt und der flüssige Theil weiter concentrirt, worauf sich krystallisirter Rohzucker als 2. Product abscheidet. Der davon übrig bleibende flüssige Theil, die Melasse, liefert beim Einkochen das 3. Product u. s. w. Die zuletzt bleibende Melasse, welche nicht mehr auf Zucker verarbeitet werden kann, wird zur Herstellung von Spiritus und Pottasche benutzt. Die Reinigung des Rohzuckers geschieht durch das Decken und Raffiniren.

Nicht aller in der Rübe enthaltene Zucker kann von dem Fabrikanten als Rohzucker in den Handel geliefert werden. Beträgt der Zuckergehalt der Rüben durchschnittlich 10%, so erhält man 7% Rohzucker, da gegen 0,75% in der ausgepressten Rübe, 1,5% in der Melasse bleiben und 0,75—1% während der Bearbeitung verloren gehen. Nach den Versuchen von Walkhoff*) gaben:

Rüben	von	14%	Zuckergehalt	9,27%	Rohzucker,	
„	„	13 „	„	8,5 „	„	
„	„	12 „	„	7,72 „	„	
„	„	11 „	„	6,94 „	„	
„	„	10 „	„	6,11 „	„	
„	„	9 „	„	5,27 „	„	
„	„	8 „	„	4,38 „	„	

*) Wohl das vorzüglichste Werk, welches wir in Deutschland über Rübenzuckerfabrikation haben, ist das von Louis Walkhoff: Der praktische Rübenzuckerfabrikant und Raffinadeur. Mit zahlreichen Abbildungen in dritter Auflage 1867 bei Vieweg und Sohn in Braunschweig erschienen. Dieses Werk ist in neuester Zeit von E. Mérijot ins Französische übertragen: Traité complet de fabrication et raffinage du sucre de betteraves. 2 Tomes. Paris F. Savy. 1870. Druck der Buchdr. d. Waisenh. zu Halle. Die hervorragendsten Stimmen der französischen Presse haben sich über dieses Unternehmen in jeder Weise lobend ausgesprochen. Dr. *R.*

wobei alle Manipulationen mit grösster Genauigkeit und Aufmerksamkeit ausgeführt wurden.

Die ganze Darstellung des Zuckers nach der gegenwärtig in Deutschland üblichen Methode zerfällt, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, in eine ziemlich lange Reihe theils mechanischer, theils chemischer Operationen, von deren zweckmässiger Ausführung die Qualität und Quantität des gewonnenen Zuckers abhängig ist.

Beschäftigen wir uns zunächst weiter mit der Gewinnung des Saftes nach der Reib- und Pressmethode. Das Geschäft des Zerreibens muss, wegen der grossen Neigung des Saftes oder Breies sich zu zersetzen, rasch gefördert werden, und dies schon führt — abgesehn von der Ersparniss an kostspieliger Handarbeit — auf die Anwendung von Reibemaschinen, von welchen gegenwärtig die von Thierry am meisten in Gebrauch ist. Diese besteht aus einer Hohlwalze oder Trommel, deren Oberfläche dicht mit Zähnen besetzt ist, so dass sie einem grossen Reibeeisen gleicht. Die Rüben werden an die Hohlwalze angedrückt, was durch die bewegende Kraft selbst, durch sogenannte Poussoirs, bewerkstelligt wird. Die Reibe macht in der Minute 7—800 Umdrehungen; die Leistungsfähigkeit einer derartigen Maschine beträgt 800—1000 Ctr. Rüben in 24 Stunden. Es ist nothwendig, dass alle Zellen der Rübe zerrissen und aufgeschlossen werden. Es hängt davon zum grossen Theil die Ausbeute und der Ertrag an Zucker ab, denn aus den ungeöffneten Zellen vermögen selbst die stärksten hydraulischen Pressen nicht den Saft zu entfernen. Der Rübenbrei wird in Presstücher oder Presssäcke gefüllt und durch die hydraulische Presse ausgepresst. Das einmalige Pressen liefert 70—75 % Saft, das zweimalige 85—90 %. Da die Rübe 96 % Saft enthält, so findet hierbei ein Verlust von 6—11 % Saft oder im Durchschnitt von 0,75 % Zucker statt. Die Anwendung der hydraulischen Presse ist in Folge des Füllens und Entleerens der Säcke mit vieler Handarbeit verknüpft; die continuirlich wirkende Pecqueursche Presse, (eine Walzenpresse mit hohlen Walzen durch

welche der Saft abläuft)*) welche diese Uebelstände nicht besitzt, hat jedoch nicht die hydraulische Presse verdrängen können. Die Pressrückstände (Presslinge) geben ein vortreffliches Viehfutter ab. Sie enthalten gegen 33% Trockensubstanz (E. Wolff in Hohenheim fand bei der Analyse von Presslingen 65,9 Wasser, 5,28 Asche, 6,6 Zucker, 6,7 Cellulose, 11,02 Eiweissstoffe, 3,47 sonstige Nährstoffe) und da die Rüben selbst nur 20% der Trockensubstanz enthalten, so haben die Pressrückstände einen höhern Futterwerth als diese. (Einem Mastochsen giebt man täglich etwa 50 Pfd., einem Hammel 8 Pfd., einem Mutterschafe 2½ Pfd. mit ½ Pfd. trocknem Futter). — Neuerdings werden auch die Filterpressen angewandt.

Wenn auch die Gewinnung des Saftes aus den Rüben durch Pressen bisher die allgemeinste Verbreitung gefunden hat, so sind doch der Verlust an Zucker, welchen man bei 84% Saftausbeute auf 11% Saftmenge veranschlagen kann, das grosse Anlagecapital für die Pressen, der Aufwand an Maschinen und Arbeitskraft und grosse kostspielige Reparaturen so schwer zu beseitigende und fühlbare Mängel dieses Verfahrens, dass der andern Methode der Saftgewinnung, dem Macerationsverfahren, wohl die Zukunft gesichert ist. Man unterscheidet Maceration der grünen und der trocknen Rüben. Das erste dieser Verfahren wurde zuerst vor etwa 40 Jahren von dem rühmlichst bekannten französischen Landwirthe Dombasle in Vorschlag gebracht. Er rieth, die Rüben in dünne Scheiben zu schneiden und aus diesen den Saft durch Auslaugen zu gewinnen. Aber erst den Bemühungen des Fabrikanten Robert in Seelowitz in Mähren ist es gelungen, das Verfahren der grünen Maceration praktisch gemacht zu haben. — Das Verfahren der Saftgewinnung aus getrockneten Rüben ward zuerst von Schützenbach in Ausführung gebracht, und seit etwa 12 Jahren suchte man dasselbe in einigen Fabriken in Baden und Württemberg, ferner in Oesterreich auf mannichfache Weise zu ver-

*) Bulletin de la soc. d'Encouragement pour l'indust. nat. 1838. p. 41.

bessern. Man schneidet zuerst die Rüben in etwa fingerdicke Prismen und trocknet diese auf Darrflächen mit direct zugeleiteter Feuerluft. Um aus den getrockneten Schnitten den Zucker zu gewinnen, werden sie mit dünner Kalkmilch angefeuchtet und in geschlossenen Cylindern mit siedendem Wasser ausgelaugt. Während des Trocknens der Rübenschnitten wird jedoch immer ein kleiner Theil Zucker zerstört. Die getrockneten Rüben lassen sich ferner nicht ohne Verlust aufbewahren, weil sie Feuchtigkeit anziehen und nach dem Aufnehmen von Wasser nicht nur selbst verderben, sondern auch bei ihrer Verarbeitung den Saft guter Rüben bedeutend verschlechtern. Der aus den getrockneten Rüben gewonnene Rohzucker ist von weit geringerer Güte; dabei sind die mit viel Kalk gemischten Abfälle nur als Dünger zu verwerthen, so dass dem Landwirthe ein erheblicher Vortheil der Rübenzuckerfabrikation bei dieser Methode entgeht. Unter diesen Umständen ist das Verfahren, die getrockneten Rüben auszulaugen, nicht allgemein empfehlenswerth, zumal auch der Kostenaufwand dabei weit beträchtlicher sich herausstellt als bei dem Auslaugen der grünen Rüben. Dennoch mag es Fälle geben, wo die Zuckergewinnung aus getrockneten Rüben mit Nutzen betrieben werden mag. Sie gewährt den Vortheil, das ganze Jahr regelmässig fortarbeiten zu können, gestattet daher eine vortheilhafte Benutzung des Anlagecapitals und des Arbeits- und Aufsichtspersonals. Da die Rübe im getrockneten Zustande nicht mehr Transportkosten verursacht aus einer Entfernung von 20 Meilen, als die frische Rübe aus einer Entfernung von 2 Meilen fordert, so steht einer Fabrik, die das Auslaugeverfahren der trocknen Rüben anwendet, eine Arealfläche von 1200 □ Meilen zur Verfügung, während diese Fläche bei grünen Rüben auf 12 □ Meilen zusammenschrumpft. Eine solche Fabrik kann, wenn sie mit grossem Capital ausgerüstet ist, recht gut in der Nähe einer grossen Stadt und am vortheilhaftesten an den Knotenpunkten der Eisenbahnen, der Kanal- und Flussschifffahrt angelegt werden. Der Rübenzuckerfabrikant, welcher frische Rüben verarbeitet, ist in gewisser Hinsicht an die Scholle gebun-

den; allen Zufällen der Jahreszeit und den Witterungsverhältnissen der nächsten Umgebung preisgegeben, bleibt er verurtheilt, dem Rübenproducenten als Lehnsmann zu dienen. Der Fabrikant dagegen, der Zucker aus trocknen Rüben darstellt, hat ganze und ausgedehnte Provinzen zu seiner Verfügung; er lässt Rüben bauen, wo Boden und klimatische Verhältnisse dieser Cultur besonders zusagen, und kann noch diejenigen Lokalitäten wählen, wo der Preis des Brennmaterials und des Arbeitslohnes seiner Speculation entspricht. Eine unvorhergesehen eintretende Unterbrechung in der Fabrikation ist für den Fabrikanten, der mit trocknen Rüben arbeitet, nur ein Zeitverlust und ohne Einfluss auf die Qualität des Rohmaterials, während eine derartige Unterbrechung für den frische Rüben verarbeitenden Fabrikanten verderbenbringend sein kann.

Wenn nun aber dieses Fabrikationsverfahren, so unvollkommen, wie es zur Zeit ist, unter Umständen sowohl vom industriellen als auch merkantilen Standpunkte seine Berechtigung haben kann, so ist doch zur Zeit und unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Verarbeitung der frischen Rüben der unbedingte Vorzug einzuräumen. Bezüglich der schon häufig angeregten Frage über die Vortheile, welche der Zuckerfabrikant aus dem einen oder dem andern der verschiedenen Fabrikationsverfahren zu gewärtigen habe, ist darum eine bestimmte Antwort kaum zu ertheilen. Lokalverhältnisse, der Zustand der Landwirthschaft und der Communicationsmittel, die Bildungsstufe des Fabrikanten und der zu Gebote stehenden Arbeiter, die finanziellen und technischen Kräfte, die man zur Verfügung hat, sind von grossem Gewicht und können häufig den Ausschlag geben.

Eine neuerdings empfohlene Methode, den Saft aus dem Rübenbrei durch Centrifugalkraft herauszuschleudern, verdient alle Beachtung; nur bleibt hierbei die Frage, ob der Einfluss der atmosphärischen Luft auf den Saft nicht zu grosse Nachtheile hervorrufe. Die Theorie kann sich nicht unbedingt für diese Methode aussprechen,

über welche ein endgiltiges Urtheil der Erfahrung vorbehalten bleiben muss.

Das spec. Gew. des Saftes ist 1,034—1,048 bei 15°; (6—8° B.).

Da derselbe durch den Einfluss der Luft schnell dunkel gefärbt, ja fast schwarz wird, wobei eine Zersetzung eines Antheils Zucker stattfindet, so hat man sich bemüht, diesem entgegen zu treten. Man hat eine Lösung von kohlens. Natron, Ammoniakflüssigkeit, Kalkwasser, eine Lösung von neutralem und saurem schwefligs. Kalk verdünnt auf die Reibe laufen lassen, damit der Brei damit getränkt werde. Letzteres Mittel ist von Melsens als seine Erfindung angegeben worden (Dingler's p. J. Bd. 113 u. 114), dasselbe Mittel führt Stolle schon im 67. u. 69. Bde. desselben Journals an, Payen (Bd. 115) schlägt es auch vor, Michaëlis empfahl Ammoniak (Bd. 115), Lüdersdorff verd. Schwefels. (Bd. 114), Mège desgl. (Bd. 115).

VII. Läuterung des Saftes.

Der frische Saft der Rüben enthält eine grosse Menge eiweissähnlicher Substanzen und Salze, welche theils das Verderben des Saftes veranlassen, theils auch die Krystallisation des Zuckers verzögern. Diese Stoffe abzuscheiden ist die Aufgabe der Läuterung oder Defäcation. 3 Methoden haben besonders einen Ruf erlangt, nemlich:

a) die Reinigung mit Kalk oder das Colonialverfahren, wobei man von der Ansicht ausgeht, dass die Ausscheidung des Zuckers aus den Rüben nach denselben Principien verrichtet werden müsse, als dies bei der Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohre der Fall ist. Nach dieser Methode wird der fast bis zum Sieden erhitzte Saft mit Kalk versetzt, und der Saft einige Zeit lang sich selbst überlassen. Die niedergeschlagenen und abgeschiedenen Theile werden durch Filtriren oder durch Abschäumen entfernt. Dies Verfahren hat alle andern verdrängt und wird fast ausschliesslich befolgt.

Der Kalk bedingt die Abscheidung der Eiweissstoffe, Zersetzung der Kalisalze und N-haltiger Materien.

(S. Dubrunfaut Dingler's p. J. Bd. 37, Pelletan Bd. 58. Davidow schlug eine kalte Scheidung vor, a. a. O. Bd. 65; Bourgoin über das Konidometer, ein Instrument zur Bestimmung der nöthigen Kalkmenge a. a. O. Bd. 43).

b) Die Reinigung mit Kalk und Schwefelsäure, das franz. Verfahren, nach welchem der Saft ebenfalls mit Kalk versetzt, dieser dann mit SO^3 niedergeschlagen wird, jedoch so, dass ein kleiner Ueberschuss von Kalk bleibt. Seitdem man in Fabriken die Knochenkohle zum Entkalken des Zuckersaftes anwendet, ist die SO^3 überflüssig geworden.

Schatten und Michaëlis entfernen d. Kalk durch CO^2. (Dingler's p. J. Bd. 115).

c) Das deutsche Läuterungsverfahren mit SO^3 und Kalk, auch die Achard'sche Methode genannt. Hiernach wird zuerst ein Theil der fremden Substanzen des Rübensaftes durch SO^3 gefällt, dann der Saft mit Kalk behandelt.

Dies Verfahren wurde mit gewissen Modificationen zeither in Böhmen angewendet.

Seit der Einführung der Rübenzuckerfabrikation war man bemüht, durch die verschiedensten chemisch wirkenden Mittel die Ausbeute an Zucker dadurch zu erhöhen, dass man die eiweissähnlichen Körper vollständiger als durch Kalk abzuscheiden oder ihren Uebergang in Fermente vollständig zu verhindern suchte. Die nach und nach zu diesem Zwecke angewendeten Substanzen waren Bleizucker, Gerbsäure, Phosphorsäure, saurer phosphors. Kalk und Schwefelsäure. Bleizucker wäre wohl im Stande, den Rübensaft genügend zu läutern, wenn nicht die Möglichkeit, dass trotz angewendeter Vorsichtsmaassregeln Spuren von Blei in dem Zucker zurückbleiben könnten, die Anwendung untersagte. Scoffren spricht sich, gestützt auf eine mehr als 12 monatliche Erfahrung im Grossen, über das Läuterungsverfahren mit Bleizucker dahin aus, dass dasselbe nicht nur Ersparniss an Zeit und Arbeit gewähre, sondern auch die Anwendung der Knochenkohle entbehrlich mache. — Gerb-

säure findet in mehren Fabriken zum Läutern Anwendung (s. Decocq Dingler's p. J. Bd. 105), dasselbe gilt auch von der Phosphorsäure. — Nach den Erfahrungen von Lüdersdorff übertrifft letztere an Wirksamkeit alle andren Substanzen und würde wohl die übrigen bisher angewendeten verdrängen, wenn sie billiger herzustellen wäre. Man hat ferner versucht, das Verderben des Safts dadurch zu verhindern, dass man den Zutritt der Luft abschloss (Dingler's p. J. Bd. 55) und zwar durch Begiessen der Rüben während des Zerreibens mit CO^2-haltigem Wasser (nach Kuhlmann in Lille), durch die Anwendung von Stickoxydgas und durch die von schwefliger Säure. Melsens in Brüssel hat sich in neuerer Zeit von neuem mit der Anwendung der SO^2 beschäftigt, wobei er von der vollkommen richtigen Ansicht ausging, dass der grosse Verlust an Zucker nur durch ein Mittel zu heben sei, welches die Umwandlung der eiweissähnlichen Stoffe des Saftes in Ferment und somit die Gährung des Saftes selbst verhindert. Er stellte desshalb im Jahre 1849 eine Reihe von Versuchen mit 2fach schwefligs. Kalk an. Die Vorschläge, welche Melsens an seine Methode knüpfte, hat der franz. Chemiker Dumas und darauf hin der damalige Handelsminister Lanjuinais in einer Weise befürwortet, welche eine radicale Umgestaltung der bestehenden Fabrikation und eine folgenschwere Vermehrung der Ausbeute erwarten liess und desshalb bis zum Bekanntwerden der eigentlichen Resultate ein ganz ungewöhnliches Aufsehn erregte. Die Hoffnungen, die sich an Melsens' Methode knüpften, wurden nicht erfüllt: der erhaltene Zucker behielt einen Geschmack nach schwefliger Säure, welcher nicht ohne grossen Verlust an Material daraus entfernt werden konnte. Wenn man jedoch in den technischen Fächern eine Idee, welche nützlich zu werden verspricht, nach den ersten misslingenden Versuchen zu ihrer Verwirklichung aufgeben wollte, so würde die Industrie nur geringe Fortschritte machen, denn die Regel ist, dass die ersten Versuche, der technischen Schwierigkeiten wegen, fast immer misslingen. Die schweflige Säure hat sicher noch eine Zukunft in der

Rübenzuckerfabrikation; man wird mit Hülfe derselben den Zucker weit vollständiger aus der Rübe ausziehen und die Knochenkohle als Reinigungsmittel ersparen können.

Nicht unerwähnt darf gelassen werden, dass man in einigen belgischen Fabriken aus dem, nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Kalk geläuterten Rübensafte den Kalk durch Pektinsäure (aus den Rüben selbst dargestellt) fällt, welche sich mit dem Kalke zu unlöslichem pektins. Kalke verbindet. (Acar, Dingler's p. J. Bd. 100. — Gerault Déscription des Brévets d'invention. T. 70. pag. 92). Zu gleichem Behufe wendet Boucher Ammoniakalaun an, welcher mit dem Kalke Gyps bildet, während Thonerdehydrat ausgeschieden wird, das zur Läuterung des Saftes wesentlich beiträgt.

Wilson empfahl zum Läutern Zinkvitriol (Schweigger's neues Journ. d. Chem. u. Physik. Bd. 5), diese Methode ist aber zu verwerfen, weil leicht der Zucker den schädlichen Zinkvitriol enthalten kann.

Derosne schlägt Thonerde vor (Weber und Hartmann Zeitblatt f. Gewerbtreibende Bd. 2).

Lehmann Gyps mit gebranntem Kalk (Journ. f. pr. Chem. Bd. 10).

Zu gleichem Zwecke hat man Oxalsäure, oxals. und weinsteins. Thonerde (Dingler's p. J. 99. 101.), und essigs. Thonerde empfohlen (Oxland, Dingler's p. J. Bd. 115).

Die bisher angeführten Methoden der Abscheidung des Zuckers aus den Rüben beruhen darauf, dass die fremden Stoffe in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden, also auf einer Abscheidung dieser Stoffe von dem Zucker. Das Umgekehrte, die Abscheidung des Zuckers von den fremden Stoffen durch Unlöslichmachen des Zuckers, bezweckt das patentirte Verfahren von Dubrunfaut, das, so unvollkommen es auch noch ist, eine grosse Zukunft zu haben scheint. Es gründet sich auf die bekannte Eigenschaft des Baryts, mit dem Zucker in der Siedehitze eine unlösliche

Verbindung (Zuckerbaryt) zu bilden. Der kohlens. Baryt, aus England als Witherit bezogen und der Zuckerfabrikation wegen in Frankreich von dem Eingangszoll befreit, wird mit Kohle geglüht und dadurch in Aetz-Baryt verwandelt. Das Product, einer Zuckerlösung zugesetzt, schlägt allen Zucker unlöslich nieder. Man trennt die überstehende Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag aus, übergiesst ihn mit Wasser und leitet die CO^2, die sich beim Glühen des früher benutzten Baryts entwickelte, in den aufgeschlämmten Zuckerbaryt. Es fällt BaO, CO^2 nieder, und der Zucker löst sich farblos und frei von allen fremden Substanzen im Wasser. Diese Lösung wird über etwas Kohle und Gyps filtrirt, wodurch die letzte Spur etwa gelöst gebliebenen Baryts entfernt wird, und zur Krystallisation verdampft. Der ausgefällte BaO, CO^2 kann durch Glühen mit Kohle wieder ätzend gemacht, also immer wieder von neuem gewonnen und gebraucht werden. — Die Idee ist sehr sinnreich, aber die Kosten des Prozesses, besonders in Folge des Glühens des Baryts, dürften schwerlich durch den Gewinn an Zucker gedeckt werden. Ausserdem bleibt das Bedenken, ob die Gesundheitspolizei dieses Verfahren erlauben solle. Der Baryt ist eine der Gesundheit höchst nachtheilige Substanz. Wenn nun auch bewiesen ist, dass er bei gehöriger Sorgfalt und Ueberwachung mit Leichtigkeit und gänzlich aus dem Zucker entfernt werden kann, so bleibt doch die Sorge, dass hier oder dort aus Unachtsamkeit das Verfahren unvollkommen geübt und barythaltiger Zucker verkauft werde. Ansehn und Geschmack würden solchen gefährlich verunreinigten Zucker den Augen des Publikums kaum kenntlich machen können. Grosse Vorsicht in der Ueberwachung wird mindestens nothwendig.

Die in neuerer Zeit aufgekommene Methode von Rousseau ist der vorstehenden im Princip ganz ähnlich. Das Verfahren ist in der Kürze folgendes: der Rübensaft wird wie gewöhnlich geläutert, aber 3—4 mal so viel Kalk hinzugesetzt, damit aller in dem Safte enthaltene Zucker sich mit dem Kalke zu Zuckerkalk verbindet, der aber nicht unlöslich ist wie der Zuckerbaryt. Die heisse Fl. wird filtrirt und

in einen Läuterungskessel gelassen, in welchem die Zersetzung des Zuckerkalks durch CO^2 geschieht.

VIII. Filtration des geläuterten Saftes.

Nachdem Lowitz gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die entfärbende Eigenschaft der Holzkohle entdeckt hatte, wurde dieselbe in den Zuckerraffinerien und später wohl auch in den Rübenzuckerfabriken zur Entfärbung des Zuckersaftes benutzt. Im Jahre 1811 erkannte Figuier dass die Knochenkohle (Beinschwarz) bei weitem kräftiger entfärbend wirke und schon 1812 empfahl Derosne dieselbe den Rübenzuckerfabriken, in denen sie bald allgemeinen Eingang fand. Anfangs wandte man die Knochenkohle im feingepulverten Zustande an, indem man dem Safte beim Eindampfen davon zusetzte und die Kohle durch Filtration später daraus wieder entfernte. Die feingepulverte Kohle machte aber ein gleichmässiges und regelmässiges Durchfliessen des Saftes unmöglich, und es zeigte sich kein günstiger Erfolg. Dumont war es, welcher im Jahre 1828 einen Filtrirapparat (die Dumont'schen Filter) in Anwendung brachte, in welchem sich die Kohle in grobgepulvertem, in gekörntem Zustande befand. Dadurch erst ward eine rasche und gleichmässige Filtration möglich. Man kann behaupten, dass erst von der Zeit an, wo man die feingepulverte Knochenkohle bei Seite setzte und die gekörnte an deren Stelle treten liess, wo man ferner die benutzte Kohle wieder brauchbar zu machen, sie wieder zu beleben lernte, die fabrikmässige Darstellung des Rübenzuckers gesichert war. In mancher Fabrik findet man gegenwärtig 3000 Ctr. Knochenkohle in Circulation. Die Knochenkohle ist das kräftigste Agens zur Entkalkung, Entfärbung und Reinigung des Saftes. Der Fabrikant hat demnach dahin zu trachten, die Knochenkohle stets in einem Zustande zu erhalten, in welchem sie am kräftigsten entfärbend und kalkabsorbirend wirkt. Die gebrauchte Kohle muss daher wiederbelebt werden, was durch Behandlung mit

sehr verd. Salzsäure zur Entfernung des aufgenommenen Kalkes, durch Gähren oder Faulen zur Beseitigung der organischen Substanzen, durch Waschen und Trocknen und zuletzt durch Ausglühen geschieht. Durch sorgfältige Behandlung der Kohle ist man in den meisten Fabriken dahin gekommen, dass sich der Verbrauch an frischer Kohle auf den Ersatz des Abgangs, welchen die Wiederbelebung der Kohle verursacht, beschränkt. Dieser Abgang beträgt 10—12 %. — Um den Gebrauch der Knochenkohle zu vermindern, hat man wiederholt die Anwendung von Thonerde als Entfärbungsmittel vorgeschlagen, ohne jedoch damit genügende Resultate erlangt zu haben. Zur Entfernung des Kalkes haben Balling, Basset und Garcia Seife vorgeschlagen, welche bekanntlich durch Kalk und Kalksalze zersetzt wird, ein unlösliches Kalksalz bildet. Hierbei tritt aber an die Stelle des Kalkes Kali oder Natron in die Zuckerlösung, welches die Krystallisirfähigkeit des Zuckers schwächt.

Ueber die Entkalkung der Zuckersäfte sagt Dr. Dullo in Königsberg i. Pr. (Dingler's p. J. Bd. 105).*) „Die Phosphors. bewirkt eine theilweise Umsetzung des krystallisirbaren Zuckers in unkrystallisirbaren, wenn das Kochen damit einige Zeit fortgesetzt wird. Die von Stammer beobachtete Verminderung der Polarisation bis zu 10% der ursprünglichen kommt darnach wohl zum Theil auf Rechnung der PO^5. Sie ist zum Zwecke der Entkalkung nicht zu empfehlen."

Das phosphors. Ammoniak ist zu theuer, die neue billigere Darstellungsweise von Stammer ist noch Geheimniss; der Behauptung, dass ein Ueberschuss dieses Fällungsmittels unschädlich sei, stimmt Dullo nicht bei, da das Salz beim Kochen Ammoniak verliert, und der Saft alsdann freie PO^5 enthält. Ausserdem ist es wichtig (wie auch Stammer bemerkt) mit etwas alkalischen Säften zu arbeiten, da diese sonst beim Filtriren über schon gebrauchte Kohle Eisen auf-

*) Erlenmeyer und Lewinstein's Zeitschrift 1860. Heft 6 und 7.

nehmen, welches im fertigen Zucker gelbbräunliche Streifen verursacht.

Das kohlens. Ammoniak ist seiner Flüchtigkeit wegen nicht brauchbar, doch könnte man es vor dem Sieden anwenden.

Das schwefels. Ammoniak scheint gut anwendbar; dass eine kleine Menge Gyps gelöst bleibt, ist den Säften nicht schädlich.

Reine CO^2, aus Magnesit durch SO^3 dargestellt, ist das beste Mittel. Sollte das entstehende Bittersalz sich nicht verwerthen lassen, so kann man die Mutterlauge mit Kalk neutralisiren und dann zu einem groben Pulver verdampfen, wodurch man ein gutes Düngemittel erhält.

Bei seinen Versuchen mit Kohle hat Dullo gefunden, dass völlig von kohlens. und phosphors. Kalk befreite Kohle den Kalk nicht so gut entfernt als gewöhnliche Kohle, obgleich die erstere weit besser entfärbt. Beide Zwecke erreicht man am besten, wenn man der Kohle etwa $^1/_6$ ihres Kalkgehaltes entzieht; dies erreicht man, wenn man 100 Pfd. Kohle mit 25 Pfd. Salzsäure von 20° B. übergiesst. Die Kohle verliert dadurch allen kohlens. und etwa 10% des phosphors. Kalkes, behält jedoch ihre vorige Festigkeit und Härte. Sie entfärbt und entkalkt schneller und kräftiger als gewöhnliche Kohle und braucht nicht so oft wiederbelebt zu werden.

IX. Verkochen des filtrirten Saftes.

Nach dem Filtriren durch Knochenkohle gelangt der geläuterte und vom Kalk befreite Saft, welcher nun den Namen Klärsel führt, in die Siedepfannen, um abgedampft (verkocht) zu werden. Die Temperatur, bei welcher die Zuckerlösungen bei den verschiedenen Concentrationsgraden sieden, bewirkt an und für sich nur geringe Veränderungen des Zuckers, aber sie unterstützt wesentlich die Stoffe, welche solche Veränderungen veranlassen, namentlich wenn nicht Alkali in genügender Menge vorhanden ist. Im allgemeinen steht fest, dass der Zucker am meisten geschont

wird, je rascher die Verdampfung und bei je niedrigerer Temperatur sie vor sich geht. Man hat jedoch die Schädlichkeit dieser Einflüsse zu grell dargestellt, und man ist zu der Ansicht gelangt, durch Verbesserung der Siedeeinrichtungen den grossen Verlust an krystallisirbarem Zucker mehr als durch andere Verbesserungen verhindern zu können. Alle in neuerer Zeit aufgetauchten Siedevorrichtungen bezwecken Ersparniss an Zeit und Brennmaterial, Erniedrigung der Siedetemperatur des Saftes und endlich Sicherheit und Bequemlichkeit der Operation. Die Siedepfannen lassen sich nach Knapp dem Princip nach in folgender Weise eintheilen:

A. Verdampfung unter gewöhnlichem Luftdrucke:
  a) Heizung mit freiem Feuer,
    α) feststehende Pfannen,
    β) Schaukel- oder Kipppfannen;
  b) Heizung mit gespanntem Dampf:
    α) periodisch arbeitende Pfannen,
    β) continuirlich arbeitende Pfannen;

B. Verdampfung und Sieden des Saftes unter vermindertem Luftdrucke in den sog. Vacuumpfannen:
  a) Vacuum, durch die Luftpumpe erzeugt,
  b) „ durch die Torricelli'sche Leere,
  c) „ mittelst eines Dampfstrahls erzeugt.

Zum Verkochen über freiem Feuer bedient man sich am zweckmässigsten der Schaukel- oder Kipppfannen, flacher ovaler Pfannen, welche vorn einen Schnabel haben und so eingerichtet sind, dass sie mittelst einer Kette an der dem Schnabel gegenüberstehenden Seite gehoben und so gedreht werden können, dass ihr Inhalt sich in das Kühlgefäss entleert. Indessen gehört das Verkochen des Klärsels über freiem Feuer gegenwärtig zu den Ausnahmen.

Der Druck, unter welchem der Zuckersaft in den offnen Pfannen kocht, ist der gewöhnliche Druck der Atmosphäre. Hierbei erhebt sich der Siedepunkt des Klärsels in der letzten Periode der Verkochung auf 96° R. Vermindert man nun den Druck der Atmosphäre während des Verdampfens und

Verkochens, so wird der Siedepunkt bedeutend erniedrigt und bei dem Verkochen des Klärsels auf etwa 50° R. herabgedrückt. Weil nun bei dem erniedrigten Siedepunkt die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren minder leicht stattfindet, so hat das Verkochen des Klärsels im luftverdünnten Raume eine Vergrösserung der Ausbeute an festem Zucker und eine Verminderung der Menge der Melasse zur Folge. Howard*) war es, welcher zuerst das Kochen im luftverdünnten Raum einführte und Vacuumpfannen construirte, welche sich gegenwärtig in allen Rübenzuckerfabriken in Anwendung finden. Howard's Apparat vom Jahre 1812 war zur Herstellung des luftverdünnten Raumes mit einer Luftpumpe versehen, welche zur Erhaltung des Vacuums von einer Vorrichtung zur Verdichtung der Dämpfe unterstützt wurde. Die Luftpumpe aber machte den Apparat kostbar und eine bewegende Kraft nothwendig, welche nur bei ganz grossen Fabriken rentiren kann. Roth**) in Frankreich und nach ihm Baguet suchten diesen Uebelstand dadurch zu umgehen, dass sie Luftverdünnung durch Dampf und Condensation desselben bewirkten. Bei dem Vacuumapparat von Pelletan***) wird die Luftverdünnung dadurch hervorgerufen, dass man einen Strahl Hochdruckdampf durch eine Kugel bläst, welche seitwärts durch ein Rohr mit dem Behälter, in welchem die Luftverdünnung hervorgebracht werden soll, in Verbindung steht. Der durch die Kugel strömende Dampf reisst dabei die Luft mit fort und bewirkt so die Verdünnung. Die Verkochung des Klärsels wird unterbrochen, sobald dasselbe bei einer Probe die richtige Consistenz zeigt. Zur Ermittelung derselben geben weder Aräometer noch Bestimmung

*) S. Repertory of patent-inventions. Vol. V. — Dingler's p. J. Bd. 26, 27, 29.

**) S. Bulletin de la soc. d'Encouragement pour l'industr. nationale 1831. p. 448. — 1832. p. 197. — 1835. p. 87. — 1836. p. 125. — Dingler's p. J. Bd. 33 u. 57.

***) S. Dingler's p. J. Bd. 52 u. 58.

des Siedepunktes genügende Anhaltepunkte, man wendet desshalb empirische Proben an.

Zu diesen Proben gehören die Faden-, (épreuve du filet) Blasen- und Wasserprobe. Nach der ersten Probe nimmt man etwas Klärsel aus der Pfanne zwischen Zeigefinger und Daumen, reibt ein wenig und sperrt dann beide Finger auseinander. Hat der verkochte Saft die gehörige Concentration erlangt, so muss der so entstehende Faden eine gewisse Länge erreichen, ehe er zerreisst, und die abgerissenen Theile müssen sich gleichförmig zusammenziehen. Bei der Blasen- oder Pustprobe (épreuve au petit soufflé) taucht man den Schaumlöffel in die kochende Masse und bläst gegen den Löffel, wodurch bei gehöriger Concentration des Saftes sich kleine Blasen bilden, die in Form kleiner Ballons sich ablösen und fortgeführt werden. Bei der Wasserprobe tropft man von Zeit zu Zeit etwas von der kochenden Masse in kaltes Wasser. Sobald man aus den Tropfen unter Wasser eine Kugel bilden kann, welche nicht an den Fingern haftet, sich aber durch eigenes Gewicht zusammendrückt, wenn sie herausgenommen wird, sieht man das Verkochen als beendigt an.

X. Das Kühlen, Füllen und Decken.

Die weitere Behandlung des verkochten Saftes ist eine verschiedene, je nachdem man den Saft in offenen Pfannen oder in Vacuumpfannen gewann. Um uns nun nicht in Details zu verlieren, muss von einer speciellen Beschreibung des Verfahrens abgesehen werden, und es mag genügen, die Hauptmomente, auf welche es hierbei ankommt, anzudeuten.

Der verkochte Zuckersaft kommt aus den Verkochpfannen in die Kühler oder Kühlpfannen (réfraîchissoirs), welche in einem besondern, geheizten Lokale, der Füllstube, in der Nähe der Pfannen, meist unter denselben, aufgestellt sind. Diese Kühler sind kupferne Pfannen, in denen je nach der Art des Verkochens das Klärsel abgekühlt oder erwärmt wird und zu krystallisiren beginnt.

Um das Entstehen eines grossen Krystallkorns zu verhüten, wird die Masse umgerührt, nach gehöriger Abkühlung aber in die Formen vertheilt, in denen die eigentliche Krystallisation vor sich geht. Diese Formen (Zuckerhutformen) bestehen aus unglasirtem Thon oder glasirtem Eisenblech, haben eine konische Gestalt und in der nach unten gerichteten Spitze eine Oeffnung, die mit einem Leinwandpfropfen verschlossen ist. Je nach der Grösse dieser Formen unterscheidet man Melis-, Lump- oder Basterformen. Erstere fassen gegen 30 Pfd. Zuckermasse und werden nur mit solcher Masse gefüllt, welche darin bis zur völligen Reinheit von Syrup befreit werden soll, um sogleich als Hutzucker in den Handel gebracht zu werden. Die Basterformen, welche 60 Pfd. Zuckermasse aufnehmen können, verwendet man mehr für solche Massen, die den Farinzucker liefern sollen. Die grössern, bis zu 120—150 Pfd. Masse fassenden Formen dienen meist für geringere Sorten, welche den zu einer weitern Verarbeitung oder die zum Raffiniren bestimmten Rohzucker geben. Die Formen stehen entweder auf Untersetzgefässen (Potten), in denen sich die ablaufende Masse ansammelt, oder auf Gestellen, unter welchen sich ein Abtropfgefäss aus Zink befindet, aus dem die Melasse in besondere Gefässe abläuft. Nachdem die Formen gefüllt sind, wird der Inhalt mit einem hölzernen Spatel umgerührt (gestirrt), um den Zucker körnig zu machen, und das feste Ansetzen desselben an die Wände der Formen zu verhindern. Nach beendigter Krystallisation wird der zwischen den Krystallen befindliche Syrup (die Melasse) durch das Decken abgeschieden. Dies geschicht, indem man die Pfropfen von der Spitze der Formen entfernt und den Syrup mehre Tage lang abfliessen lässt. Dieser heisst grüner oder ungedeckter Syrus (sirop vert, gros, s. découvert). Das Decken, d. h. das Auswaschen des Zuckers geschieht, indem man auf die Oberfläche des Hutes eine etwa zollhohe Schicht Thonbrei bringt, dessen Wasser mit etwas Zucker nach und nach eine reine Zuckerlösung bildet, welche die Melasse verdrängt und nach unten treibt. Die Zuckerlösung bleibt zwischen den Krystallen und setzt

beim Trocknen wieder krystallinischen Zucker ab. Anstatt des Thonbreis wendet man jetzt gewöhnlich sogleich eine reine Zuckerlösung zum Decken an.

Durch die Kostspieligkeit des Deckens ist man veranlast worden, dasselbe durch andere Methoden zu ersetzen. So durch das Clairciren, wobei man die concentrirte Zuckerlösung nicht in den Formen, sondern in der Pfanne unter fleissigem Umrühren krystallisiren lässt und den Krystallbrei in Kästen aus verzinktem Eisenblech bringt, deren Boden aus feinem Metallgewebe besteht, durch dessen Löcher die Melasse abtropft. Die zwischen den Krystallen befindliche Melasse wird durch reine Zuckerlösung verdrängt und sodann der feuchte Zucker in die Formen gefüllt. Zur Beschleunigung des Deckens und Abtropfens, überhaupt zum Reinigen aller Producte und Nachproducte hat man jetzt allgemein in den Rübenzuckerfabriken die Centrifugalmaschine eingeführt, welche dem zum Trocknen der Baumwolle und Wolle in dem Bleichereien und Färbereien dienenden Gropius'schen Hydroextracteur sehr ähnlich ist.

In einer stehenden, auf einem Pfannenlager ruhenden Achse sitzt eine oben offne Trommel von etwa 2′ Durchmesser, (le tambour), welche im Umkreise aus durchlöchertem Blech und Drahtgeflecht besteht. In diese Trommel, die von einem gusseisernen Gehäuse umgeben ist, schüttet man das zu reinigende Product, worauf man der Trommel durch eine mechanische Vorrichtung allmälig eine höchst bedeutende Umdrehungsgeschwindigkeit ertheilt. Die Trommel macht gewöhnlich 1200—1500 Umdrehungen in der Minute. Die Zuckerkrystalle werden von dem Drahtgeflechte zurückgehalten und bilden eine zusammenhängende, mehr oder weniger weisse und fast trockne Zuckerkruste, während die flüssige Masse durch die Maschen des Geflechtes hindurch gegen die Wand des gusseisernen Gehäuses geworfen wird, an derselben herabläuft, durch eine rinnenförmige Vertiefung in die Ausflussröhre gelangt und hier in einem dicken Strome abfliesst. Die in der Trommel zurückbleibende Masse wird in die Formen gefüllt.

In der Regel beschleunigt man das Abfliessen des nicht krystallisirenden Theils von dem festen Zucker in den Formen durch Luftdruck. Man stellt nemlich die Spitzen der Formen auf die Oeffnungen eines liegenden Röhrensystems, welches mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Lässt man die Pumpe wirken, so verdünnt diese die Luft in den Röhren und die atmosphärische Luft drückt nun die Melasse aus dem Zucker in die Röhren. Dieser Apparat führt den Namen Nutsch- oder Saugapparat. In 10 Arbeitsstunden können die Spitzen von 1000 Zuckerhüten genutscht d. h. getrocknet werden. Zum Ausfüttern der Trichter, in welche die Spitzen der Formen zu stehen kommen, dienen Trichter aus vulkanisirtem Kautschuk, welche einen luftdichten Verschluss ermöglichen.

Die Arbeiten zur Darstellung des feinsten und weissen Zuckers, der Raffinade, durch das sog. Raffiniren besteht darin, dass man den Rohzucker in Wasser löst, so dass die Lösung heiss gewogen etwa 30° B. zeigt. Dieser Lösung werden auf 100 Pfd. Zucker sogleich etwa 2 Liter Blut und bei einer Temp. von 60—65° 4—5% feines Knochenkohlenpulver zugesetzt, worauf man die Masse allmälig bis zum Sieden erhitzt. Die von dem Schaum befreite Flüssigkeit wird noch durch Kohle filtrirt, ehe sie als Klärsel zur Verkochung gebracht wird. Meistens raffinirt man ein Gemenge von Rohzucker aus Rüben mit einem solchen aus Zuckerrohr. Um dem Zucker eine grössere Weisse zu geben, als diese durch die Fabrikation selbst erreicht werden kann, setzt man zu dem Krystallbrei, ehe man ihn in die Formen bringt, etwas Ultramarin, (auf 1000 Ctr. Zucker genügen $2\frac{1}{2}$ Pfd. Ultramarin, $19\frac{1}{5}$ Gran auf 1 Ctr.) eine Beimengung, die ganz unschädlich ist.

XI. Verwendung der Melasse.

Da es, nach dem gewöhnlichen in den Rübenzuckerfabriken befolgten Wege, nicht mehr möglich und auch nicht mehr vortheilhaft ist, den krystallisirten Zucker aus den letzten Melassen abzuscheiden, wenn nur noch 40% Zucker darin

enthalten sind, so kommt diese Melasse in den Handel, um zur Erzeugung von Spiritus verwendet zu werden.

Eine zweckmässigere Methode zur Verwendung der Rübenmelasse ausfindig zu machen, nach welcher der darin enthaltene krystallisirbare Zucker gewonnen werden kann, gehört noch immer zu den unerreichten Wünschen der Zuckerfabrikanten. Die oben erwähnte Methode von Dubrunfaut, den Zucker aus der Melasse mit Hülfe von Baryt auszuscheiden, hat, so sinnreich sie auch ist, bisher in der Praxis noch keine Anwendung gefunden, und die Melasse findet noch in der Verarbeitung auf Spiritus ihre beste Verwendung. Die Melasse braucht für diesen Zweck nur verdünnt und, nachdem sie mit Hefe vermischt worden, bei einer Temperatur von 18^0 der Gährung überlassen zu werden. Zur Verdünnung der Melasse bedient man sich vortheilhaft des Rübensaftes. Die Gährung ist gewöhnlich in 36 Stunden beendigt. Bei der Destillation der gegohrenen Maische erhält man einen Spiritus von etwas geringerer Qualität als aus Kartoffeln und aus Korn. Mit der Spiritusgewinnung ist aber die Benutzung der Melasse noch nicht beendigt, denn die bei der Destillation zurückbleibende Schlempe enthält natürlich alle Salze, welche in der Rübe enthalten waren, namentlich Kali und Natron zum Theil an organische Säuren gebunden. Man verarbeitet desshalb häufig den Destillationsrückstand auf Pottasche. In Frankreich betreibt man diese Fabrikation seit länger als 20 Jahren; auch in Deutschland wird sie seit einer Reihe von Jahren ausgeübt. Die grosse Rübenzuckerfabrik zu Waghäusel in Baden sendet eine Pottasche aus Rübenmelasse in den Handel (gegen 6000 Ctr. jährlich), die sich durch verhältnissmässig grosse Weisse und Reinheit auszeichnet. Dass es rationeller sein würde, die Mineralbestandtheile der Melasse als Dünger den Rübenfeldern zurückzuerstatten, als sie in den Handel zu bringen, liegt auf der Hand. Andere Abfälle der Fabrikation geben vorzügliche Düngemittel, dahin gehört namentlich das feine Pulver, welches beim Waschen der aus den Filtern kommenden Knochenkohle zurückbleibt und nicht wieder zum Entfärben des Zucker-

saftes verwendet wird. Ein solches Pulver enthält im lufttrocknen Zustande 61 % phosphors. Kalk und 3,5 — 4 % stickstoffhaltige Substanz. Der andere Abfall ist der Schaum, welcher sich bei der Läuterung des Rübensaftes bildet. Der Schaum wird abgepresst, die trockne Masse enthält gegen 45 % stickstoffhaltige Substanz und gegen 8 % phosphorsauren Kalk.

XII. Zusammenhang der Rübenzuckerfabrikation mit der Landwirthschaft.

In dem Abhängigkeitsverhältniss der Rübenzuckerfabrikation von der Landwirthschaft liegt ein grosser Theil der Schwierigkeiten, womit diese Industrie zu kämpfen hat. Der Zuckerfabrikant hat zunächst nicht das Interesse, aus einer gegebenen Bodenfläche möglichst viel Zucker in den Rüben zu ziehen; es ist ihm weit mehr daran gelegen, einen Saft zu erhalten, in welchem der Zucker so wenig als möglich von denjenigen Substanzen begleitet ist, die seine Darstellung in reinem Zustande erschweren. Daher kommt es, dass sich ein absolut grösserer Ertrag an Zucker doch als der kleinere erweisen kann, wenn der Zucker aus der grossen Wassermasse eines schwachen und mit Salzen überladenen Rübensaftes ausgeschieden werden soll, und es ist klar, dass die Frage der Rübenzuckerfabrikation wesentlich eine Frage des Rübenbaues ist. Es wird immer schwer halten, den reinen Landwirth dahin zu bringen, dass er das Interesse des Zuckerbetriebes gehörig erfasst und dem Fabrikanten in die Hände arbeitet. Aus diesem Grunde ziehen die meisten Rübenzuckerfabrikanten es vor, ihre Rüben selbst zu bauen. Werden diese angekauft, so zahlt man dem Rübenbauer 6 — 7½ Gr. für den Zollctr. Rüben.

Auch in Belgien, wo nicht das Gewicht der Rüben, sondern der Zuckergehalt versteuert wird, bauen mit seltenen Ausnahmen die Fabrikanten die Rüben selbst. Kauft aber der Fabrikant die Rüben vom Landwirth, so bezahlt man den Verkäufer theilweise mit Pressrückständen und giebt

dann für 1000 Kilogrm. geputzter und gewaschener Rüben 16 Fr. (d. i. 6 Sgr. 8 Pf. für den Zollctr.). Oder man zahlt dem Landwirthe für die Hektare gedüngten und gepflügten Landes und unter der Bedingung der Anfuhr 467 Fr. Pacht, d. i. für den Preussischen Morgen etwa 31 Thaler. In Frankreich bauen die Fabrikanten, wie in Belgien, die Rüben selbst, und dies geschieht sogar auf gepachtetem Acker. Im Departement du Nord zahlt man bei 12jähriger Pachtzeit 200—230 Fr. per Hektare = 13—15½ Thlr. per Morgen. In den südlichen Departements ist der Pachtpreis niedriger, nemlich 100 Fr. per Hektare = 6⅔ Thlr. per Morgen.

Man hat den Werth der Rübenzuckerindustrie durch den Einwurf zu verkleinern gesucht, dass sie eine zu grosse Bodenfläche für sich in Anspruch nehme und dem Getreidebau entziehe, dass sie mithin den Kornpreis vertheuere und der Production eines Ausfuhrartikels im Wege stehe, mittelst dessen das Geld vom Auslande gewonnen werden könne, um dafür Colonialzucker zu beziehen. Der geeignete Boden trägt auf dem Morgen 120—150 Ctr. Rüben, der ausgezeichnete eine noch grössere Menge; nehmen wir im Durchschnitt 135 Ctr. an. 12 Ctr. Rüben geben (wenn auch noch nicht überall, doch sicher in den nächsten Jahren) 1 Ctr. Rohzucker. Die Ernte von 1 Morgen beträgt demnach mindestens 11 Ctr., und der ganze Zuckerbedarf des Zollvereins = 2 Mill. Ctr. würde somit auf 181,818 Morgen wachsen. Sollte nun sämmtlicher Zucker des Zollvereins durch die Rübenzuckerindustrie beschafft werden, so müssten 9 □Meilen d. i. $^1/_9$ % des Zollvereinsgebietes (8100 □M.) mit Rüben bestellt werden. Diese Zahlen beweisen, welch kleinen Antheil der Rübenbau für die nöthige Zuckererzeugung in Anspruch nehmen würde, und wie dieser, selbst wenn sich die Consumtion verdoppeln sollte, noch immer so gering ausfällt, dass die Besorgnisse, es möchte dem Getreidebau eine zu grosse Fläche entzogen werden, unbegründet erscheinen. Ferner kommt hierbei in Betracht, dass die Rübe den höchsten Zuckerertrag im frischen Dünger nicht ausbildet und desshalb in der 2. Gare

gebaut, also der für sie bestimmte Acker dem Körnerbau nicht direct entzogen wird; dass die Rübe neben dem Zucker auch noch eine Menge von Abfällen liefert, welche dem Vieh zu gute kommen, obgleich hierin nicht der Hauptvortheil der Rübenindustrie zu suchen ist; dass sie vermöge der sorgfältigen Cultur des Ackers, die sie erfordert, den Boden im allgemeinen verbessert und die folgenden Körnerernten begünstigt; dass es endlich in Deutschland weit ausgedehnte Flächen giebt, welche der Pflug noch nicht berührte, ausgedehnt genug, um die durch die Rübenindustrie dem Körnerbau entzogenen Ländereien reichlich zu ersetzen.

Es liegt nicht in der Absicht, hier auch den volkswirthschaftlichen und finanziellen Theil der Rübenzuckerfrage zu beleuchten. Nur die beiläufige Bemerkung sei erlaubt, dass, wenn man die Frage, ob Colonial- oder Rübenzucker, vor dem finanziellen Gesichtspunkte behandelt, nicht übersehen werden möge, was die Rübenindustrie dem Staate indirect eingebracht hat und noch einbringt. Sie hat die Bodenrente erhöht, die Verzehrungs- und Einkommensteuer vergrössert, sie hat Fabriken und Werkstätten für landwirthschaftliche Geräthe und Maschinen geschaffen, sie hat unzähligen Handwerkern Brod gegeben und dadurch den Nationalreichthum gehoben, ebenso und mehr als andre Industrien.

Verweilen wir noch einen Augenblick bei der Frage, ob sich die Rübenzuckerfabrikation auch in der Folge wird halten können. Man muss annehmen, dass die Rohrzuckerfabrikation in den tropischen Ländern in der Folge nicht nur grössere Mengen Zucker, sondern auch zu billigern Preisen wird liefern können, weil hier noch ein Spielraum für Betriebsverbesserungen übrig ist, während diese Hülfsmittel die Rübenzuckerindustrie bereits zum grössten Theile erschöpft hat. In den tropischen Ländern kann der Ertrag der ausgesogenen Rohrfelder durch zweckmässige Bewirthschaftung wieder gehoben, billiger Brennstoff durch geregelte Forstwirthschaft gewonnen werden; durch Verbesserung der Siede- und Filtrirapparate wird sich die Menge der Melasse zu Gunsten

von krystallinischem Zucker verringern lassen. Im britischen Westindien beginnt man bereits mit technischen Verbesserungen auf den Zuckerplantagen, mit Verbesserungen, die man der Vervollkommnung der Rübenzuckerindustrie verdankt. Dazu sind die bedeutenden Transportkosten des Zuckers von der Plantage bis zu dem Hafen einer bedeutenden Verminderung durch die Anlagen von Eisenbahnen und Chausseen fähig. Bis jetzt besteht dort oft, je nach den Entfernungen, der Preis des Zuckers am Einschiffungsplatze zu $^1/_5$ — $^4/_5$ in Deckung der Transportkosten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Colonialzucker später vielleicht zur Hälfte seines bisherigen Durchschnittspreises geliefert werden wird. Um den Rübenzucker zu halten, müsste man wieder abwärts in der Besteuerung, vielleicht bis zur gänzlichen Steuerfreiheit schreiten.

Statistica über Rübenzuckerproduction.

Im Zollverein ist die Rübenzuckerfabrikation erst seit 1836 von Bedeutung. Die Zahl der betreffenden Fabriken, welche vor dem Betriebsjahre 1836 - 1837 im Zollvereine vorhanden gewesen sind, ist nicht bekannt, ebenso wenig das Quantum Rüben, welches in diesen Fabriken verarbeitet wurde. Die Zunahme der Fabrikation seit jener Zeit ergiebt sich am besten aus folgender Uebersicht:

Betriebs-jahr	Anzahl d. Fabriken	Menge d. verarbeiteten Rüben in Ctrn.	Menge d. gewonnenen Rohzuckers in Ctrn.	Steuerbetrag i. rund. Summe in Thalern
1836—37	122	506923	25346	frei
1837—38	156	2,763942	138197	"
1838—39	159	2,904208	145210	"
1839—40	152	4,405637	220282	"
1840—41	145	4,829734	241487	40247
1841—42	136	5,131516	256576	85525
1842—43	98	2,475745	123787	41262
1843—44	105	4,349667	217483	72494
1844—45	98	3,890404	194520	194520
1845—46	96	4,455092	222755	222754
1846—47	107	5,633848	375590	381692
1847—48	127	7,676772	511785	383838
1848—49	145	9,896718	659781	989671
1849—50	148	11,525773	768385	1,152568
1850—51	185	14,788794	985920	1,478879
1851—52	235	18,381411	1,225427	1,838147
1852—53	238	21,717096	1,447806	2,171709
1853—54	227	18,469890	1,231326	3,693978
1854—55	222	19,188402	1,279227	3,837080
1855—56	216	21,839799	1,441018	4,447960
1856—57	233	27,551209	1,653071	5,510242

In Wirklichkeit sind aus den 27½ Mill. Ctr. Rüben nicht 1,653071 Ctr. Rohzucker, sondern, von der Annahme ausgehend, dass 13⅓ Ctr. Rüben 1 Ctr. Rohzucker geben 2,066340 Ctr., mit grösserer Wahrscheinlichkeit aber sogar 2,400000 Ctr. Rohzucker gewonnen worden.

Der aus den Rüben gewonnene Rohzucker ist für die Betriebsjahre bis einschliesslich 1845—46 zu 5% (20 Ctr. Rüben = 1 Ctr. Rohzucker), und für die nachfolgenden Jahre bei den grossen Fortschritten, welche die Zuckerfabrikation gemacht hatte, bis zum Jahre 1853 zu 6,6% (15 Ctr. Rüben = 1 Ctr. Rohzucker), 1854—55 zu 7,5% (13,3 Ctr. Rüben = 1 Ctr. Rohzucker) angenommen. Gegenwärtig wird aus 13 Ctr. Rüben, in den besteingerichteten Fabriken sogar aus 12 Ctr. Rüben 1 Ctr. Rohzucker dargestellt.

Die Steuer von 1 Ctr. Rüben betrug

bis zum Betriebsjahr	1840—41	1/4 Sgr.
„ „ „	1841—42	1/2 „
„ „ „	1844—45	1 1/2 „
„ „ „	1848—49	3 „
„ „ „	1853—54	6 „
und beträgt vom „	1858—59	an 7 1/2 „

Die 27,551209 Ctr. Rüben, welche im Zollverein im Betriebsjahre 1856—57 verarbeitet wurden, vertheilen sich in folgender Weise:

Zollvereinsstaat	Anzahl der Fabriken	Verarbeitete Rüben in Ctrn.
Preussen	174	20,937626
Baiern	6	330632
Sachsen	3	117572
Württemberg	5	1,024157
Baden	2	1,350531
Sachsen-Weimar	2	196185
Kurhessen	1	15655
Thüringen	2	158977
Braunschweig	10	969707
Anhalt-Dessau-Köthen	16	2,064178
Anhalt-Bernburg	11	1,285792
Schwarzburg-Rudolstadt	1	96124

In Preussen befinden sich die meisten Fabriken in der Provinz Sachsen 108, in Schlesien 39. Die grossartigste Fabrik des Zollvereins ist die der „Badischen Gesellschaft für Zuckerfabrikation in Waghäusel,“ welche vom 1. Oct. 1856 — 17. Juli 1857 1,273400 Ctr. Rüben verarbeitete.

Die stete Zunahme der Rübenzuckerindustrie im Zollvereine, namentlich gegen Ende der 40ger Jahre, hatte zur natürlichen Folge ein Herabdrücken des Preises des Colonialzuckers und einen geringern Verbrauch des letztern. Bringt man den ausgeführten Zucker in Abzug, so stellt sich der Zuckerverbrauch im Zollverein seit 1844 folgendermaassen heraus:

in den Jahren	beim Colonial-zucker	beim Rüben-zucker	Zuckerverbrauch überhaupt.
	auf Zollctr.		
von 1844—46	1,278421	264283	1,542709
„ 1847—49	1,154005	646650	1,800655
„ 1850—52	739958	1,219718	1,959676
„ 1853—55	654386	1,487452	2,141838

Im Jahre 1847 consumirte der Zollverein 1,639356 Ctr. Zucker, davon waren nur 375590 Ctr. Rübenzucker, dagegen waren 1857 von 2,432908 Ctr. consumirten Zuckers nur 341845 Ctr. Colonialzucker.

Der Verbrauch an Zucker, welcher für das Jahr 1832 auf $1\frac{1}{2}$ Zollpfund für den Kopf der Bevölkerung berechnet wurde, betrug im Zollverein

im Jahr	1840	4,8	Pfd. für den Kopf
„ „	1848	5,3	„ „ „ „
„ „	1853	6,5	„ „ „ „
„ „	1858	8,0	„ „ „ „

ein sprechendes Zeugniss für die Zunahme des Wohlstandes der Bevölkerung.

Oesterreich producirt in 171 Fabriken 250,000 Ctr. Rübenzucker. Frankreich erzeugte 1857: $82\frac{1}{2}$ Mill. Kilogrm. (= 1,650000 Ctr.) Zucker in 338 Fabriken. Von diesen Fabriken befinden sich im Departement:

du Nord	146
Pas de Calais	61
Aisne	54
Somme	33
Oise	21

Die übrigen Fabriken vertheilen sich auf die andern Departements.

Fasst man die gegenwärtige Rübenzuckerproduction auf der Erde zusammen, so ergiebt sich, dass die jährliche Production 4,475000 Ctr. beträgt, davon kommen auf den

Zollverein	in	233	Fabriken	2,066000 Ctr.
Frankreich	„	338	„	1,650000 „
Russland	„	360	„	300000 „
Oesterreich	„	171	„	250000 „
Belgien	„	40	„	142000 „
Polen	„	42	„	60000 „
England	„	2	„	7000 „
				4,475000 Ctr.

Die Gesammtproduction an Zucker ist auf der Erde:

Rohrzucker	41,150000 Ctr.
Rübenzucker	4,475000 „
Palmenzucker	2,000000 „
Ahornzucker	404957 „
	48,029957 Ctr.

Es beträgt demnach die Quantität des producirten Rübenzuckers 9,318 % von der Gesammtmenge der Zuckerproduction.

Ueber den Zuckerrübenverbrauch im Zollverein pro 1. Quartal 1867 s. Arch. d. Pharm. 1868. Bd. 134. S. 241.

Im 1. Quartal 1869 sind im Zollverein an rohen Zuckerrüben verwendet und versteuert worden: 1) im preussischen Staate: 12,604,154¼ Ctr.; 2) in den bei Preussen einrechnenden Vereinsländern und Vereinsgebietstheilen (im Herzogthum Anhalt, in den Sachsen-Weimar'schen Aemtern Allstedt und Oldisleben und in der Schwarzburg-Rudolstadt'schen Unterherrschaft 2,955,674 Ctr.; 3) In den übrigen Vereinsstaaten 2,427,370¾ Ctr.; zusammen 17,987,199 Ctr. Innerhalb der 4 Monate vom September bis einschliesslich December 1868 sind in den vorstehend zu 1, 2, 3 gedachten Vereinsstaaten versteuert worden 31,422,782½ Ctr. Für die ersten 7 Monate des Betriebsjahres 1868—1869 beträgt somit die Gesammtmenge der zur Zuckerbereitung verwendeten Rüben 49,409,981½ Ctr. Der Rübenverbrauch innerhalb des entsprechenden Zeitraumes in 1867—1868 belief sich auf 40,336,699 Ctr. Mithin für 1868—1869 ein Plus von 9,073,282½ Ctr. (*Preuss. Staatsanzeiger*).

Beitrag zur Darstellung und Prüfung des Chloralhydrats;

von Dr. Rieckher, Apotheker in Marbach.

Die Darstellung des Chloralhydrats, sowie dessen Einführung in den Arzneischatz hat in den letzten 3—4 Monaten das pharmaceutische, wie das ärztliche Publicum auf das Lebhafteste interessirt und zwar vorzugsweise durch sein Verhalten im thierischen Organismus. Dass das Chloral durch Alkalien sich spalten lasse in Ameisensäure und Chloroform, war schon von Liebig, seinem Entdecker, vor beinahe 40 Jahren nachgewiesen worden; dass aber der thierische Organismus dieselbe Spaltung zu bewirken vermöge und demzufolge die Zersetzungsproducte desselben, vornehmlich das Chloroform in die Blutcirculation übertragen werden, dies ist eine ebenso interessante als ungemein wichtige Entdeckung von Dr. O. Liebreich. Die glänzenden Resultate, welche in Nord-Deutschland, hauptsächlich in Berlin mit diesem neuen Körper erzielt wurden, fanden in den Laboratorien der Chemiker und Pharmaceuten den verdienten Wiederhall und so sehen wir dieses neue chemische Product zuerst mit dem fabelhaften Preise von 40 Thaler pro Pfd. ausgeboten, jedoch durch die Concurrenz, durch Vortheile in der Darstellung etc. nach und nach zu einem solch niedrigen Preise herabsinken, dass dessen Darstellung nur noch grösseren Laboratorien nutzbringend sein dürfte.

Selbst mit der Darstellung des Chloralhydrats während zweier Monate im grössern Maassstabe beschäftigt und zu einer Zeit, wo der Preis dieses Mittels zwischen 20 und 15 Thlr. schwankte, unterbrach ich die Production, nachdem ca. 160 Unzen davon dargestellt waren, da auf einmal ein zu grosser Preisrückschlag eine weitere Production nicht mehr lohnend erscheinen liess.

Die Darstellung des Chloralhydrats zerfällt in zwei wesentlich getrennte Processe, deren einer die Chlorirung des

---

*) Als Separatabdruck aus dem Neuen Jahrb. f. Pharmacie vom Herrn Verfasser erhalten. *D. Red.*

Alkohols in sich fasst, während der andere die Reindarstellung des Chlorals und die Ueberführung in Hydrat bildet. Man beginnt mit der Sättigung von absolutem Alkohol mit durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas, anfangs bei gewöhnlicher, später bei langsam steigender Temperatur, welche 80^{0} C. nach und nach erreichen muss. Sobald das Gewicht des Alkohols das Doppelte und darüber geworden, erstarrt beim Erkalten der Retorten-Inhalt und dieses Product ist sogenanntes rohes Chloralhydrat, dessen Bildung indessen, obgleich alles Wasser ausgeschlossen worden, nur auf folgende Weise erklärt werden kann.

Während der Reaction des Chlors auf den Alkohol, d. h. während der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff und dieser muss sich mit den Elementen des Alkohols umsetzen in Aethylchlorür und Wasser; während nun Ersteres durch seinen niedrigen Kochpunkt (11^{0} C.) im Strome des sich entwickelnden Chlorwasserstoffs verflüchtigt wird, bleibt Letzteres in der Flüssigkeit zurück. Nur auf diese Weise lässt sich die Bildung von Chloralhydrat und die keineswegs mit der Theorie übereinstimmende Minderausbeute an Chloral erklären. Mittelst Rectification über Schwefelsäure wird nun das Hydratwasser, über Kalk die freie Salzsäure entfernt und so gelangt man durch directe Verbindung des reinen Chlorals mit der berechneten Menge Wasser zum reinen Chloralhydrat. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die Rectification über Schwefelsäure stets einen namhaften Verlust an kostbarem Material zur Folge hat. In der Darstellung des Chloralhydrats (cfr. Nr. 100 der Bunzl. Pharm. Ztg. 1869) hat dadurch, dass die Gewinnung eines reinen Chlorals und damit die directe Verbindung mit Wasser allgemein verlassen worden, einerseits zwar eine einfachere Darstellungsweise Platz gegriffen, andererseits ist aber die Anwesenheit mancher anderer Producte, welche bei der früheren Destillation über Schwefelsäure zersetzt wurden, ermöglicht, so dass es jetzt an der Zeit sein dürfte, die Feststellung derjenigen Eigenschaften zu

versuchen, welche zur Charakteristik eines reinen Chloralhydrats dienen können.

Zu den nachfolgenden Versuchen dienten 3 Sorten Chloralhydrat, von denen Nr. 1 und 2 aus selbstbereitetem reinem Chloral dargestellt waren; Nr. 1 stellte ein grobkrystallinisches, schneeweisses, trockenes Pulver dar. Nr. 2 bestand aus glanzhellen, farblosen, wenngleich unregelmässigen Krystallen. Sie waren erhalten worden dadurch, dass man dem reinen Chloral vor seiner Vermischung mit Wasser circa 10 Proc. Aether zugesetzt hatte, um eine vollständige Erstarrung der ganzen Masse en bloc zu verhindern. Nr. 3 war ein durch eine Stuttgarter Droguerie-Handlung aus Nord-Deutschland bezogenes, trockenes, wenig krystallinisches Präparat. Gerne hätte ich noch ein viertes, von einer rheinischen Fabrik bezogenes in den Bereich meiner Versuche gezogen, wenn nicht das noch ganz feucht erhaltene Product gerechte Bedenken hätte aufkommen lassen.

1) In seinem gleichen Gewicht Wasser vollständig und klar löslich und zwar unter Temperatur-Erniedrigung. Bei Anwendung von 15 Grm. Chloralhydrat und ebensoviel Wasser von 12° C. sank das Thermometer auf 8°. Nr. 3 löste sich etwas langsamer und gab eine trübe Lösung, während 1 und 2 sich vollständig klar lösten.

2) Mit $^3/_4$ ihres Gewichts Weingeist von 0,833 übergossen, lösen sich 1 und 2 vollständig unter Temperaturerniedrigung und geben eine klare, farblose Lösung, während 3 sich zwar löst, aber die Lösung trüb ist.

3) Die wässrige, wie weingeistige Lösung sämmtlicher Proben reagirt auf Lackmuspapier nicht.

4) Auf dem Platinspatel über der Weingeistlampe erhitzt, schmelzen alle 3 Proben, verflüchtigen sich ohne Flamme und hinterlassen 1 und 2 keinen, dagegen 3 einen geringen Rückstand.

5) Wird reines Zink mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, bis die Wasserstoffgas-Entwickelung lebhaft im Gange ist, dann von obiger wässriger Lösung des Chloralhydrats durch eine Trichterröhre eingegossen, so kommt

die Flüssigkeit in kurzer Zeit in förmliches Aufwallen; das durch eine 2 mal gebogene Glasröhre in Wasser geleitete Gas wird vollständig absorbirt, und liefert eine nach Aldehyd riechende Lösung, welche mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, einen prachtvollen Silberspiegel giebt und mit Kalilauge erwärmt, sich zuerst gelb, dann braun färbt, unter Abscheidung einer dunkelgefärbten Harzmasse (Aldehydharz). Nascirender Wasserstoff reducirt demzufolge das Chloral zu Aldehyd.

6) 15 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Silberlösung (1 : 20) und 10 Tropfen obiger sub 1) erhaltenen wässrigen Lösung gemischt, bleibt anfangs klar (Nr. 3 trübte sich), wird nach einigen Minuten opalisirend, dann röthlich gelb; nach dem Kochen eine geringe Reduction von Silber zeigend. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit farblos, auf dem Boden ein geringer Niederschlag von Silber.

7) 15 Grm. Wasser, mit 10 Tropfen derselben Silberlösung, 5 Tropfen Ammoniak und 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) gemischt; Mischung anfangs klar, nach 10 Minuten gelblich, dann roth, endlich braun und undurchsichtig werdend; beim Kochen Entwickelung von Chloroform wahrnehmbar, jedoch ohne Silberspiegel.

8) Wird dagegen Silbernitrat-Ammoniak und Chloralhydratlösung mit derselben Menge Wasser, jedoch in grösserem Verhältniss genommen, und ist die Temperatur des Wassers 15—20° C., so entsteht ein sehr schöner Silberspiegel, jedoch bedarf es etwas längerer Zeit, als bei reinem Aldehyd.

9) 15 Grm. Wasser, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) und 3 Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 100) gemischt, bleibt die Färbung unverändert; (Nr. 3 zeigt nach 2 Stunden eine hellere Färbung als 1 und 2); nach 24 Stunden: Flüssigkeit klar und farblos und Abscheidung eines geringen braunrothen Niederschlags.

10) 15 Grm. Natronlauge von 1,150 mit 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) gemischt, entsteht Trübung der Flüssigkeit und der Geruch nach Chloroform tritt auf; nach

24 Stunden ist die Flüssigkeit klar und farblos geworden und kleine Tröpfchen von Chloroform sitzen unten und an den Wandungen des Glases.

11) 8 Grm. reine farblose Schwefelsäure mit 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1) geschüttelt; die Mischung erwärmt sich, bleibt ungefärbt, jedoch trübe von ausgeschiedenem Chloral; bei mässiger Erwärmung findet bei 1 und 2 keine, bei 3 geringe Färbung statt. Nach 24 Stunden ist in dem wohlverschlossenen Glase die Flüssigkeit noch trübe und an den leeren Raum des Cylinders hat sich festes Chloralhydrat in kleinen, farblosen Krystallen angelegt.

12) Officinelle Salpetersäure von 1,20 zeigt mit der wässrigen Lösung von 1) gemischt in der Kälte wie in der Hitze weder eine Farbenveränderung noch irgend eine Reaction.

Der Werth der angeführten Reactionen ist selbstverständlich ein relativer; 5, 7, 8 und 10 erscheinen als sogenannte Identitätsreactionen des Chloralhydrats, während die andern der Art sind, dass durch die Anwesenheit anderer Stoffe die Reactionen mehr oder weniger beeinträchtigt werden dürften.

Von Wichtigkeit und die Reinheit eines Chloralhydrats wesentlich bedingend dürften folgende Momente sein:

Eigenthümlicher Geruch und Geschmack, Farblosigkeit und Trockenheit, vollständige, klare Lösung in seinem gleichen Gewicht Wasser, auf Platinblech, in höherer Temperatur schmelzend und ohne Rückstand sich verflüchtigend.

Die wässrige Lösung darf mit Silbersolution keine Trübung (von anhängender Salzsäure) geben; mit farbloser conc. Schwefelsäure geschüttelt, sich ohne Färbung trübend, auch beim Erwärmen sich nicht färbend.

Mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer Lösung von übermangansaurem Kali schwach gefärbt, darf binnen 2—3 Stunden keine Entfärbung eintreten: auf Salpetersäure von 1,20 weder in der Kälte noch in der Wärme reagirend, noch erstere färbend.

Marbach, 6. Januar 1870.

Nachschrift. Die Pharmac. Centralhalle hat unter dem 13. Jan. einen Aufsatz von Dr. Hager über die Prüfung des Chloralhydrats gebracht und freue ich mich, in den meisten Fällen mit dem geehrten Verfasser übereinzustimmen.

R.

Ueber die Darstellung des Chloralhydrats,

von Apotheker Kohlmann in Reudnitz,

(siehe Apothekerzeitung, Leipzig d. 29. October 1869; mit Abbildung des Apparates).

Der vom Hrn. Verfasser eingesendete Separatabdruck ist leider erst sehr spät (am 23. December 1869) an mich gelangt, wesshalb ich mich begnügen muss, die Leser auf die Originalabhandlung aufmerksam zu machen. Herr Kohlmann erhielt aus $2^1/_3$ Pfd. Alkohol absolutus von 0,792 spec. Gew. 1580 Grm. rohe Chloralflüssigkeit und durch Reinigung mittelst engl. Schwefelsäure und Aetzkalk 200 Grm. flüssiges Chloral, wasserhell, in niederer Temperatur dickflüssiger werdend und an der Luft schwach rauchend, durch Schütteln mit wenig Wasser erwärmt es sich anfangs und wird dann fest.

Zu circa 4 Pfd. Alkohol absolut. wurden gegen 70 Pfd. Salzsäure und etwa 30 Pfd. Braunstein verbraucht.

Zur Darstellung des Chlorals ist unbedingt Tageslicht erforderlich; während der Nacht geht das Chlor ziemlich wirkungslos durch den Alkohol. Eine Erwärmung zu Anfang des Einleitens von Chlorgas in den Alkohol ist nachtheilig; aber ein Haupterforderniss einer guten Ausbeute ist das spätere Erwärmen des in einer Retorte befindlichen Alkohol, welches gegen Ende der Operation bis zum Sieden gesteigert werden soll.

H. L.

Ueber die Zersetzungsproducte des Traubenzuckers bei Einwirkung starker Basen.

Von Dr. H. Reichardt.*)

(Im Auszug).

Traubenzucker, sowohl der rechtsdrehende krystallisirbare, als auch der linksdrehende unkrystallisirbare, erleiden in Lösung durch Alkalien bei gewöhnl. Temp. langsam, bei 80° C. sofort eine Zersetzung. Die Zersetzungsproducte sind hierbei 1) eine neue Säure, Sacharumsäure, von der Zusammensetzung $C^{14}H^{6}O^{8} + 3HO$ (gelbbraunes amorphes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, nur wenig und schwierig löslich in Aether. Es wurden folgende Salze untersucht $2BaO,C^{14}H^{6}O^{8}$ mit 2 HO und mit 6 HO; $2CuO,C^{14}H^{6}O^{8} + 4HO$; $2PbO,C^{14}H^{6}O^{8} + HO$ und $3PbO,C^{14}H^{6}O^{8}$, 2) die schon bekannte Glucinsäure, welcher die Formel $C^{24}H^{16}O^{18}$ zukommt und eine nicht näher bestimmte flüchtige Substanz, wahrscheinlich Aceton.

Die wasserhaltige Glucinsäure $= C^{24}H^{16}O^{18} + 6HO + 2$ aq., ihr Bleisalz $6PbO,C^{24}H^{16}O^{18}$. Auch die BaO-, CaO-, MgO-, $Al^{2}O^{3}$- und FeO-Salze der Glucinsäure wurden analysirt. Aus der Glucinsäure wurde Apoglucinsäure dargestellt, die bei 100° C. getrocknet $= C^{18}H^{8}O^{8} + 3HO$ gefunden wurde. *H. L.*

Bestandtheile eines Kesselsteins;

nach Prof. E. Reichardt in Jena.**)

(Im Auszug).

Dieser Kesselstein enthielt 68,52 % CaO,CO^{2}; 9,60 MgO,CO^{2}; 1,80 CaO,SO^{3}; 1,20 $Fe^{2}O^{3}$; 0,22 FeO; 8,87 weissen Thon und

---

*) Als Separatabdruck aus d. Jena'ischen Zeitschrift f. Medicin und Nat.-Wiss. Bd. V, Heft 3. S. 307—331, mitgetheilt von Hr. Prof. E. Reichardt. *H. L.*

**) Als Separatabdruck aus Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 193, S. 310, 2. Aug.-H. 1869, vom Hrn. Verfasser erhalten. *H. L.*

Sand; Oel und Pech 8,25%; 2,10% Wasser, aber kein Mangan. Oel und Pech waren zur Verhütung des Kesselsteins zum inneren Ueberzug des Kessels angewendet worden.

Analyse eines Bronce-Ringes aus einem heidnischen Grabe bei Tirschneck, nahe Camburg;

von Dr. Paul Burckhard.

(Im Auszuge).

Die Bronce dieses Ringes enthielt: 74,58% Cu, 25,03% Sn und 0,35% Fe, also fast genau 1 Th. Zinn und 3 Th. Kupfer. *Jena'ische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. Bd. V. 3. 1870.).* *)

Ueber Ausbeute an Resina Jalapae;

von E. Schwabe, Apotheker in Erxleben.

Im Jahre 1864 nahm ich zur Bereitung derselben 32 Unzen Tubera Jalapae in Arbeit, welche ich aus einem renommirten Droguengeschäft bezogen hatte, und erhielt daraus nur 2 Unzen 2 Drachmen = $7\,^2/_3$ Proc. Jalappenharz. Jene Knollen hatten die Grösse eines Hühnereis. Ausgelesene grössere Knollen (je 100—155 Grm. schwer) von früher her reservirt, verarbeitete ich 1868 und erhielt aus 1 Pfd. und 90 Grm. derselben 85 Grm. Res. Jalapae = 14 Proc. Trommsdorf hatte 10—11,25, Dulk 12,5% Harz erhalten. Die Verschlechterung der Jalape des Handels von Jahr zu Jahr ist nicht zu verkennen.

---

*) Als Separatabdruck vom Hr. Prof. Geuther erhalten. *H. L.*

II. Geheimmittel,

untersucht von Dr. Arno Aé, Apoth. in Zwickau.

1) Haarbalsam.

„Das vorzüglichste und sicherste Mittel, jeden grauen Haaren die ursprüngliche Farbe wiederzugeben, die Kopfhaut zu stärken, zu reinigen und sich das Haar für die Lebenszeit zu erhalten.

Nur echt und allein zu haben bei

A. Marquart,
Leipzig, Thomaskirchhof Nr 7.
Preis 20 Sgr. p. Flasche.

Für den Erfolg wird garantirt und Beweis auf Verlangen unentgeltlich geliefert."

Dies die Signatur eines neuen Schwindels. Als Antwort hierauf, sowie über die ferner gepriesene Unschädlichkeit und Billigkeit folge das Resultat meiner Untersuchung.

Der in 100 Grm. bestehende Inhalt einer Flasche zeigte seiner Zusammensetzung nach: 10% Glycerin, 4% Schwefelmilch, 1% salpeters. Bleioxyd u. 85% mit Zimmt, Nelken, Lavendel etc. parfümirtes Wasser.

2) Englisch Patent-Wasch-Crystall.

Unter diesem Namen kommt
von Gebr. *Krause* in Berlin
ein Waschmittel in den Handel, welches nichts als entwässerte Soda ist. Dasselbe erfüllt natürlich seinen Zweck ganz gut, die Hausfrau lässt sich aber verblenden, für ein Stückchen von 5 Loth Schwere eine viel grössere Summe zu zahlen, als es in Wirklichkeit beanspruchen kann, weil denselben ein schwunghaftes Zeugniss des Herrn Dr. Werner, Director des polytechn. Büreaus und vereideten Chemiker in Breslau, beigegeben ist.

Zwickau, im März 1870.

III. Pflanzenphysiologie.

Ueber die näheren Bestandtheile des Chlorophylls und deren Veränderung.

Von Dr. Arno Aé.

Während einer Untersuchung des Zustandes der im Herbste abfallenden Blätter fand ich auch ziemlich viel solcher, welche eine mehr oder weniger deutliche Röthung zeigten.

Da nun über das Rothwerden der Laubblätter die Meinungen der Pflanzen-Physiologen noch sehr verschieden sind, so glaubte ich keinen Fehlgriff zu thun, wenn ich das, was mir bei meinen Untersuchungen Interessantes darüber vorkam, dieser kleinen Arbeit zu Grunde legte und meine Untersuchungen auch auf solche Pflanzen ausdehnte, die entweder nur während des Winters oder während ihrer ganzen Lebensdauer ganz oder zum Theil durch rothe Farbe ausgezeichnet sind.

Zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand reichen bis in die neueste Zeit.

Nach Linné kommt diese Erscheinung nur bei Pflanzen mit sauerem Zellsafte vor und erklärt derselbe dies als ein Product aus den atmosphärischen Einflüssen und denen des Lichtes.

Nach Murray findet eine Röthung der Blätter nur an der obern Seite und nach Macaire nur an jener Blattseite und an solchen Blättern statt, die der directen Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt sind. Zum Beweise dafür wurden von Macaire die Unterseiten von Blättern dem Sonnenlichte ausgesetzt, worauf dieselben anfingen, sich zu röthen, während umgekehrt Pflanzen, z. B. Rumex sanguineus, die im Sonnenlichte stets roth, in den Schatten gestellt grün wurden.

Nach Treviranus (botan. Zeitg. 1860) erleidet das Chlorophyll durch den naturgemässen Vorgang innerer Ent-

wickelung, herbstlicher oder winterlicher Wirkung oder Krankheit eine Aenderung der Farbe und des Aggregatzustandes. — Treviranus widerlegt zugleich Meyen's Ansicht, nach welcher nur der flüssige Theil des Chlorophylls sich verändere, während der körnige grün bleibe.

Nach H. von Mohl ändert sich bei der winterlichen Färbung nicht die Farbe des Chlorophylls, sondern es coëxistirt diesem eine rothe Substanz, was nach Kützing auch bei den rothgefärbten Algen stattfinden soll.

Nach Adr. de Jussieu findet bei der herbstlichen Färbung keine Wandlung des Chlorophylls statt, sondern es entwickeln sich besondere Secrete von dieser Farbe; ebenso nach Guibourt.

Decaisne hält das Roth für ein Wandlungsproduct des Gelb, welches wieder ein Umwandlungsproduct des Chlorophyll's sei, dessen Körner dabei aufgelöst zu werden schienen.

Nach Treviranus verändert sich das Chlorophyll bei seinem Uebergange aus dem Grün in das Roth selbst in seinem Aggregatzustande, ohne einen andern Träger zu bekommen. — Macaire sucht dies in einer starken Säuerung des Pflanzensaftes, ebenso A. P. de Candolle und Schübler, indem das Chlorophyll Sauerstoff aufnimmt und dadurch seine Farbe in Roth ändert. — Ebenso suchten auch Th. de Saussure und Senebier den Grund des Rothwerdens der Laubblätter in einer Oxydation des Chlorophyll's, welche Ansicht auch E. G. de Gouberville, in folgenden Worten kurz gedrängt (Les trois règnes de la nature 1864.):

„Il y a trois termes à considérer: couleur verte ou couleur primordiale des feuilles de presque tous les végétaux, couleur jaune ou premier état d'oxydation, et couleur rouge, dernier degré d'oxydation. Chaque fois qu'il a été permis d'analyser ce phénomène, le jaune a précédé le rouge“ neuerdings wiedergiebt.

In der neuern Zeit führte Wigand in einer Arbeit (botan. Zeitg. 1862) aus, dass das Roth in keiner Beziehung zum Chlorophyll stehe, sondern aus einem farblosen, im Zellsafte gelösten, Stoffe hervorgehe, der nach und nach roth,

später wieder farblos werden könne, welches Chromogen Gerbstoff sei, weil

1) das Roth im Frühjahre und Herbste nur bei gerbstoffhaltigen Pflanzen vorkomme, nicht immer bei diesen, aber niemals bei gerbstofffreien;

2) nur die Zellen oder das Gewebe, die früher Gerbstoff enthielten, sich später roth färben, daher meist Epidermis und Gefässbündel;

3) die rothe Flüssigkeit wie Gerbstoff durch Eisenoxydsalze grün oder blau, durch Kali oder Ammoniak gelb werde; eine Ansicht, der sich auch Sachs zuzuneigen scheint, denn dieser sagt in seinem neuesten Werke (Handb. der Experimental-Physiologie der Pflanzen, 1865), dass der Gerbstoff vielleicht in naher Beziehung zu gewissen blauen und rothen Farbstoffen stehe.

Zunächst muss ich erwähnen, dass dieses Rothwerden der Laubblätter eine viel häufigere Erscheinung ist, als man bis jetzt anzunehmen pflegt, wenigstens konnte ich dies bei Pflanzen finden, von denen ausdrücklich angeführt ist, dass es nicht vorkommen solle, z. B. in den Blattknospen von Sambucus, Tilia, Platanus, in ganz besonderer Menge in den Blättern vieler Labiaten, z. B. Teucrium Scorodonia, Glechoma hederaceum, Coleus Verschaffeltii etc.

Dass die Röthung auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes entsteht, giebt schon Treviranus bei Atriplex hortensis rubra und Cissus discolor zu, von denen er sagt, dass nur die untere Blattseite roth gefärbt erscheint; ebenso fand ich bei Begonia Rex, Cyclamen europaeum nur die untere, die dem Lichte abgekehrte Blattseite, bei Rumex Acetosella, einigen Arten von Berberis, bei Vitis vinifera, Ampelopsis quinquefolia, Plumbago Larpentae, Liquidambar styraciflua, Glechoma hederaceum, Brassica capitata rubra u. A. hingegen alle beide Seiten intensiv roth gefärbt.

Dass die im Pflanzensafte vorkommende Säure, resp. saurer oxalsaurer Kalk, einen directen Einfluss auf das Rothwerden der Laubblätter hat, werde ich im Weiteren zeigen.

Ob aber das Roth aus dem Gerbstoffe hervorgehe, wie Wigand meint, bezweifle ich, obgleich sich gegen

1) wenig erwidern lässt, weil Gerbstoff ein fast in allen Pflanzen vorkommender Körper ist. Ich habe Gerbstoff auch bei Sambucus, wo deutlich geröthete Zellschichten in jungen Blättern vorhanden sind, gefunden, während Sanio (botan. Zeitg. 1863) sagt, dass dieser gerbstofffrei sei. — Was

2) anbetrifft, so müssten Zellen, die früher Gerbstoff enthielten, später, wenn sie roth gefärbt, weniger oder gar nicht mehr davon enthalten. Ich habe aber nie eine Verminderung von Gerbstoff in rothen gegen die grünen Zellen, sondern stets eine gleich starke Reaction gegen Eisen etc. gefunden, womit sich auch endlich die in

3) enthaltene erste Behauptung wiederlegt, dass das Roth wie Gerbstoff durch Eisenoxydsalze grün oder blau werde; denn wenn das Roth ein Umwandlungsproduct des Gerbstoffes wäre, dürfte es nicht mehr dessen Reactionen zeigen. Die andere Hälfte des dritten Beweises hat schon Wiesner (botan. Zeitg. 1862) widerlegt, indem er nachwiess, dass das Roth durch Alkalien nicht direct gelb, sondern erst blau, blaugrün, gelbgrün, gelb und endlich farblos werde, welche Mischfarben eben aus dem Gehalte an Gerbstoff resultiren. Zuweilen kommt es vor, besonders bei einer grossen Menge von Gerbstoff, dass das aus demselben durch Alkalien entstehende Gelb das eben dadurch entstehende Blau aus dem Roth vollständig verdeckt.

Dass das sogenannte Pflanzengelb oder Xanthophyll, der eine nähere Bestandtheil des Chlorophylls ist, darüber herrscht wohl jetzt kein Zweifel mehr, ebenso, dass es ein unbestimmtes Etwas ist, welches jenem fehlt, um in dieses übergeführt zu werden; wie diese Umwandlung des Gelb in das Grün geschieht, davon konnte man sich bis jetzt keine Vorstellung machen.

Fremy sprach es zuerst aus, dass das Chlorophyll aus einem gelben und einem blauen Bestandtheile zusammengesetzt sei, in welche das Chlorophyll wieder zerlegt werden könne, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung davon

mit 2 Theilen Aether und 1 Theile verdünnter Salzsäure schüttele; der blaue Bestandtheil des Chlorophylls soll dann in der Salzsäure, der gelbe im Aether gelöst bleiben.

Auch Prof. H. Ludwig in Jena hat gemeinschaftlich mit A. Kromayer (Archiv der Pharmacie, Mai 1861, Bd. 106, pag. 164), aus von Weizenblättern erhaltenen Chlorophyll in alkoholischer Lösung nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung und Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure einen stickstoffhaltigen blauen und einen gelben Farbstoff erhalten.

Frémy's Annahme ist neuerdings mehrfach widersprochen worden, besonders in einer Arbeit von Marc. Micheli (botan. Zeitg. 1867), welcher behauptete, dass das durch Behandeln mit Salzsäure und Aether aus dem Chlorophyll erhaltene Blau nicht ein Bestandtheil des Chlorophylls, sondern ein Umwandlungsproduct des Gelb, oder auch ein Zersetzungsproduct des Chlorophylls in Folge seines Gehaltes an Xanthophyll, sei, eine Reaction, welche noch intensiver durch concentrirte Schwefelsäure hervorgebracht werde, und auch Sachs führt in seinem neuesten Werke an, dass das Gelb vergeilter Pflanzen durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Farbe annimmt, wie ich es auch bei ganz vergeilten Blättern von Vitis, welche noch viel formloses Gelb enthielten, bestätigt fand.

Ich wurde bei meinen Untersuchungen auf obige Ansicht von Fremy zurückgeführt, dass das Chlorophyll aus einem blauen und einem gelben Bestandtheile hervorgehe, nur ist der für dessen Richtigkeit bisher angeführte Beweis insofern falsch, weil man, wie ich fand, eben durch jene Behandlund des Chlorophylls mit Salzsäure und Aether das Blau gar nicht isoliren kann; denn falls dies auch dadurch geschehe, würde dieses Blau sofort durch die vorhandene Mineralsäure geröthet und ferner durch diese Säure soweit zerstört werden, dass jede blaue und später rothe Farbe gänzlich verschwände; bei der Behandlung des Chlorophylls mit Salzsäure und Aether resultirt aber schliesslich ein Blaugrün, welches, wie schon gesagt, nur durch Einwirkung starker

Mineralsäuren auf wirklich vorhandenes Pflanzengelb hervorgeht.

Hierbei erwähne ich nochmals, wie auch schon Sachs sagt, dass man einen Untersschied machen muss zwischen gelben etiolirten Chlorophyllkörnern und formlosem Pflanzengelb, wie es so häufig anzutreffen ist, einerseits, und den bei der herbstlichen Entleerung der Blätter übrigbleibenden gelben, fettglänzenden Kügelchen andrerseits, welch' letztere obige Reaction mit concentrirten Mineralsäuren nicht zeigen, wie schon Askenasy (botan. Zeitg. 1867) nachgewiesen hat.

Ich gebrauche für das wirkliche Pflanzengelb, den einen Bestandtheil des Chlorophylls in Zukunft stets den schon allseitig eingeführten Namen Xanthophyll, ob in Körnern oder formlos, und nenne den blauen Bestandtheil Cyanophyll, um eine Einheit in der Nomenclatur zu erreichen und zugleich deren Beziehung zum Chlorophyll anzudeuten, während für die gelben fettglänzenden Kügelchen der längere Name Phylloxanthëin (nach Fremy) beibehalten werden mag.

Dass jedoch dieses Cyanophyll wirklich existirt, davon überzeugten mich meine Beobachtungen, welche ich an den gerötheten Blättern und Knospen folgender Pflanzen anstellte:

Ampelopsis quinquefolia, Vitis vinifera, Cornus sanguinea, Plumbago Larpentae, Rosa rubifolia, Crataegus Oxyacantha, C. monogyna, Berberis Neuberti u. nepalensis, Viburnum pyrifolium, Liquidambar styraciflua, Quercus coccinea u. rubra, Brassica capitata rubra, Hypericum officinale, ferner Glechoma hederaceum, Teucrium Scorodonia, Geranium sanguineum, Heuchera villosa u. americana, Waldsteinia trifoliata u. geoides, Geum Willdenowii, Saxifraga cordifolia u. crassifolia, Sedum involucratum, Sempervivum soboliferum, Penstemon hirsutum, Oenothera cruciata, Azalea pontica, Sophora japonica, Mahonia aquifolium, Epimedium pinnatum, Rumex Acetosella, Hieracium Pilosella, Lysimachia Nummularia, Hedera Helix, Thuja orientalis, Pinus Abies, ferner:

Begonia Rex, Cyclamen europaeum, Iresine Herbstii, Coleus Verschaffelti, Centradenia grandiflora, Echeveria rosea, ferner: Blechnum occidentale, Physospermum aquilegifolium,

Xanthogalum purpurascens, Paeonia sp., Taczinanowia fastigiata, Crataegus monogyna, Amygdalus nana, Pyrus prunifolius, Ribes diacantha, Evonymus latifolius, Philadelphus coronarius, Syringa vulgaris, Sambucus nigra, Tilia argentea, Salix cinerea, Platanus vulgaris, Acer Pseudo-Platanus, Populus pyramidalis, Corylus avellana.

Aus obiger gruppirter Aufzählung wird man leicht diejenigen Pflanzen erkennen, welche

1) mit theilweiser Röthung im Herbste abfallen,

2) nur während des Winters mit dieser Farbe perenniren,

3) während ihrer ganzen Lebensdauer ganz oder theilweise so gefärbt sind, während

4) die letzte Gruppe solche Pflanzen umfasst, bei denen in den bis Anfang März bereits entwickelten Blatt- und Stengelknospen einige Zellschichten mehr oder weniger deutlich geröthet waren, zu denen ich desshalb Blechnum gestellt habe, weil dessen jüngste Theile, wie bei vielen Cryptogamen, theilweise geröthet erscheinen, bei vorgeschrittenem Wachsthum aber, wie ich bei einem von mir längere Zeit beobachteten Exemplare fand, völlig grün werden, wie es wohl auch bei den übrigen der letzten Gruppe der Fall ist.

Bei allen oben aufgeführten Pflanzen habe ich nemlich dieses Cyanophyll selbst beobachtet, (die Beobachtungen geschahen bei 320facher Vergrösserung mit einem Mikroskope von Belthle) sowohl in den inneren und äusseren Zellschichten der Blätter und Blatt- und Stengelknospen, als auch unter der Epidermis von Stengeltheilen; immer jedoch war sein Vorkommen für mich, wenigstens anfänglich, nie mehr zufälliges. — Es erscheint jedoch, im Verhältniss zum Xanthophyll und Chlorophyll, meist sehr vereinzelt, wesshalb es mir lange entging und ebenso bisher wohl auch allen Mikroskopikern entgangen ist. Am meisten noch fand ich es bei Sedum involucratum, Sempervivum soboliferum, Brassica capitata rubra. Seine Farbe ist eine intensiv kornblumenblaue und ist in den beiden gleich zu erwähnenden Formen durch seine Intensität von seiner Umgebung sehr scharf abgegrenzt. Es hat entweder die Form von runden Körnern,

ähnlich den Chlorophyllkörnern, oder, wie es bei meinen Beobachtungen häufig der Fall war, es erschien als kleine formlose Massen von der verschiedensten Grösse und Gestalt, oftmals in beiden Formen zusammen in einem Präparate.

In diesen beiden Formen ist es wie das Chlorophyll und Xanthophyll an eine Unterlage von eiweissartiger Natur gebunden, wovon ich mich durch sein Verhalten gegen Jod oder salpetersaures Quecksilberoxydul überzeugte.

Formlos bedeckt es zuweilen nicht ganz vollständig seine Unterlage und lässt daher dieselbe in Lücken als eine farblose Masse erkennen.

Setzt man diese blauen Körperchen der Wirkung irgend einer nicht zu concentrirten Mineralsäure aus, so verschwindet die blaue Farbe, indem sie erst undeutlich roth wird, dabei in Lösung geht und endlich ganz zerstört, farblos wird, während ihre farblose Grundlage, meist etwas corrumpirt zurückbleibt. Bei Anwendung von sehr verdünnten Säuren, oder selbst von oxalsaurem Kali, geht diese Veränderung so langsam vor sich, dass sie deutlich zu erkennen ist.

Wendet man dabei verdünnte Schwefelsäure an und setzt dann Jod hinzu, so wird die Unterlage der früher blauen Körperchen in kurzer Zeit intensiv gelb, während Jod allein dies erst nach längerer Zeit bewirkt, weil die blaue Farbe der Einwirkung des Jod ziemlich lange widersteht.

Bei Anwendung von dem Millon'schen Reagens wird die blaue Farbe ebenfalls nach und nach zerstört, während die zurübleibende Unterlage sich fast ziegelroth färbt.

Gegen Alkalien, sowohl in alkoholischer als in wässriger Lösung, absoluten Alkohol, Aether und Glycerin zeigen sich die blauen Körperchen resistent, sowohl der Form als auch der Farbe nach, zeigen auch mit essigsaurer Eisenoxydlösung keine Reaction, woraus wenigstens nach der Wigand'schen Ansicht hervorgeht, dass dieses Blau nichts mit Gerbstoff zu thun hat.

Meist fand ich diese blauen Körperchen nur in diesen beiden, consolidirteren Formen und konnte über deren Entstehung noch nicht recht klar werden, bis ich endlich mich

bei Sedum involucratum, Sempervivum soboliferum, Mahonia aquifolium, besonders aber bei Brassica capitata rubra, Centradenia grandiflora, Begonia Rex überzeugen konnte, dass sie unmittelbar aus dem Protoplasma in der Zelle (und nicht aus Gerbstoff) hervorgehen. — Dieses, anfänglich völlig homogen flüssig und farblos, nimmt eine leichte Körnelung an, die nach und nach sich immer mehr blau färbt. Mit der Grösse dieser Körnchen nimmt auch die Intensität der Farbe zu, bis endlich die oben beschriebenen schön kornblumblauen Körperchen entstehen und die oben erwähnten Reactionen zeigen. Die Farbe häuft sich zuweilen in solcher Intensität an, dass diese Körperchen fast schwarz erscheinen.

Dagegen ist dieses Cyanophyll in seinen ersten Stadien viel empfindlicher gegen Reagentien; während Alkohol und Aether es in etwas consolidirterem Zustande unverändert lassen, zerstören es jedoch jetzt Alkalien. Schon sehr verdünnte Säuren und selbst saures oxalsaures Kali färben es augenblicklich roth, welche Farbe sich schnell dem ganzen Zellinhalte mittheilt, jedoch, wenigstens durch Mineralsäuren, bald zerstört wird, während sie sich bei Anwendung von saurem oxalsaurem Kali sehr lange hält.

Ich habe nicht den geringsten Zweifel mehr, dass dieses Cyanophyll, welches eben so wie das Xanthophyll aus dem stickstoffhaltigen farblosen Protoplasma entsteht, mit diesem zusammen das Chlorophyll bildet, dass es aber sicher nöthig ist, dass sie sich quasi in statu nascendi in ein und derselben Zelle zu Chlorophyll vereinigen müssen.

Geschicht diese Vereinigung nicht zur rechten Zeit in ein und derselben Zelle oder wird nur von dem einen und nicht von dem andern erzeugt, was doch wohl leicht möglich ist, dann wird von dem einen oder von dem andern in der Pflanze angehäuft werden, wie es in der That von dem Xanthophyll längst bekannt war.

Dass das Cyanophyll als solches bis jetzt in den Pflanzen noch nicht bemerkt worden ist, hat seinen Grund darin, dass dieses meistens, wenn es sich allein und ohne sich mit Xanthophyll zu vereinigen bildet, durch die fast immer mehr

oder weniger sauer reagirenden Pflanzensäfte geröthet wird, weil die sauer reagirenden Pflanzensäfte eine ähnliche Wirkung auf das eben erst erzeugte Cyanophyll ausüben, wie bei den von mir oben beschriebenen Reactionen die Mineralsäuren und saures oxalsaures Kali an den von mir gefundenen Cyanophylltheilchen. Diese rothe Farbe wird aber in Folge der Schwäche der Pflanzensäure in den Pflanzenzellen nicht alterirt, wie es durch kräftig wirkende Mineralsäuren geschieht.

Dass aber das Cyanophyll hin und wieder, oft in nächster Nähe von gerötheten Zellen, als solches auftritt, hat seinen Grund darin, dass, wie es längst nachgewiesen ist, neben sauer reagirenden Zellschichten auch solche von neutraler oder gar basischer Beschaffenheit sich vorfinden können.

Dass das Roth aber in engster Beziehung zum Cyanophyll steht, dafür spricht ferner, dass, wenn man zu gerötheten Zellen Kali zugesetzt hat, wodurch sie bekanntlich blau oder blaugrün, gelbgrün, gelblich und endlich farblos werden und dann bald Schwefelsäure hinzufügt, die jetzt farblosen Zellen durch Blau in Roth zurückkehren und dann natürlich durch die Einwirkung der Säure wieder farblos oder ganz zerstört werden. — Umgekehrt, setzt man erst Schwefelsäure und dann Kali hinzu, so gehen die Zellen, nachdem sie durch die Säure erst intensiver roth, dann orange, gelblich und endlich farblos geworden, in Folge des Kali durch Roth in Blau zurück, um endlich wieder entfärbt zu werden. Durch die, bei verschiedenen Pflanzen verschiedene Zeit brauchende, Einwirkung dieser beiden Reagentien wird der Farbstoff endlich zerstört und die Ueberführung des einen in den andern gelingt nicht mehr.

Jede Röthung der Laubblätter ist daher nichts anderes als eine Veränderung des Cyanophylls in den bekannten rothen Farbstoff durch Pflanzensäuren oder saure Salze.

Ist die assimilirende Thätigkeit der Pflanzenorgane eine normale, dann wird als eines der Endproducte das Chlorophyll resultiren. Treten aber in den Functionen der Organe

Störungen ein, dann kann gewiss eben so gut nur von dem einen oder andern Bestandtheile, als auch von dem einen oder andern mehr, als zur Bildung des Chlorophylls nöthig ist, erzeugt werden.

Diese Störungen können nun durch äussere oder innere Einflüsse der verschiedensten Art verursacht werden, wie diese bereits für das Rothwerden der Blätter von sämmtlichen Autoren in Anspruch genommen worden sind, als z. B. Standort und Boden, schneller Wechsel von Kälte und Wärme, andauernde Kälte selbst, zu intensives Licht etc.

Dass diese Einflüsse Störungen in der normalen Thätigkeit der Pflanzen hervorrufen, war auch längst bekannt. Man schrieb, wie ich anfänglich erwähnte, ganz eng begrenzten Einwirkungen jene Erscheinungen des Rothwerdens der Laubblätter allein zu, fühlte sich aber doch in der Annahme dieser Ursachen nicht mehr sicher, wofür die auseinander weichenden Meinungen der verschiedensten Autoren den besten Beweis liefern, denn es ist doch gewiss kein Zufall der Natur, dass nicht nur allein solche Stellen der Blätter geröthet vorkommen, welche vom Sonnenlichte in der nöthigen oder störenden Weise beleuchtet werden, sondern auch Stellen, welche niemals der directen Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt waren.

Dieses Rothwerden erstreckt sich auch nicht, wie meist angenommen wird, nur auf die äussersten Zellschichten der Oberfläche oder der Unterfläche allein oder beiden zusammen, sondern nimmt auch die innersten Zellschichten der Blätter ein, wie z. B. bei Heuchera villosa u. americana, Saxifraga crassifolia u. cordifolia, Sedum involucratum, Iresine Herbstii, Coleus Verschaffelti etc., kommt sogar mit Chlorophyll und Xanthophyll zusammen unter der Epidermis von Stengeltheilen, ferner in den zusammengerollten jungen Wedeln von Blechnum, in den innern und äussern Theilen der noch ziemlich unentwickelten Blatt- und Stengelknospen der oben aufgezählten perennirden Bäume und Sträucher, als in Zellschichten vor, die der Einwirkung wenigstens des Lichtes entzogen sind.

Ich habe ferner das Cyanophyll nicht nur in den oben beschriebenen Formen in äusserlich gerötheten Blättern gefunden, sondern auch in vollständig grünen, z. B. in schön grünen Grashalmen, bei Viscum album, Aloë sp., Veronica verticillata, Opuntia tomentosa.

Aus der Menge des selbstständig entwickelten Cyanophylls oder Xanthophylls resultirt zu den verschiedenen Jahreszeiten der verschiedene Farbenton der Laubblätter. Während das Cyanophyll oftmals in solcher Menge auftritt, dass es, geröthet, das Chlorophyll oder Xanthophyll verdeckt, ist es zu gewissen Zeiten zuweilen nur in sehr unbedeutender Menge vorhanden, wie z. B. bei den Coniferen im Winter, wodurch denselben jene gelbrothe Farbe eigen ist, welche bekanntlich bei Eintritt der warmen Jahreszeit wieder verschwindet, sobald die Assimilation eine normale wird und Chlorophyll regenerirt.

Ferner habe ich nicht nur rothe Zellen frei von jedem Chlorophyll und Xanthophyll gefunden, sondern auch oftmals mit diesen beiden zusammen in einer Zelle und zwar so, dass die Mitte der Zelle rother Farbstoff einnahm, während an den Wänden derselben das Chlorophyll oder Xanthophyll vertheilt war, also ein Nebeneinander bestehen dieser Farbstoffe recht gut möglich ist.

Dass eine sehr innige Verwandtschaft zwischen dem Xanthophyll und Cyanophyll einerseits, zu dem Chlorophyll andrerseits besteht, unterliegt schon desshalb keinem Zweifel, weil alle drei in denselben Formen und an dieselben Grundlagen gebunden vorkommen; nicht nur in der Form von runden Körnern, sondern auch in allen andern formlosen Zuständen; so fand ich z. B. bei Veronica verticillata, Aloë sp. das Cyanophyll, sowohl noch blau als schon geröthet, in Bändern, wie dies beim Chlorophyll, ebenso beim Xanthophyll, häufig der Fall ist.

Einen sehr bemerkenswerthen Beweis für die Zusammengehörigkeit des Xanthophylls und Cyanophylls im Chloroyhyll fand ich bei einem Exemplar von Sempervivum soboliferum, welches ich mehre Wochen der Einwirkung des Lichtes

entzog. Hier fand ich in ein und derselben Zelle mit einer grössern Parthie Xanthophyll-Kügelchen auch Cyanophyll-Kügelchen vermischt, die sich also wohl neben einander erzeugt hatten, zu deren Verbindung aber die Wirkung des Lichtes gefehlt hatte; die Menge des Cyanophylls zu der des Xanthophylls war jedoch eine verhältnissmässig geringe.

Noch muss ich eines höchst merkwürdigen Vorkommens des Cyanophylls erwähnen.

Ich fand nemlich bei Opuntia tomentosa und besonders bei Veronica verticillata, dass es hier den zuckerhaltigen Secretionen, welche auf der Oberfläche der Blätter der von mir gezüchteten Exemplare ziemlich häufig (vielleicht in Folge abnormer Zustände?) erschienen, in auffallender Menge beigemischt war.

Dass wir mit unsern bis jetzt bekannten Mitteln nicht im Stande sind, das Chlorophyll künstlich in seine beiden näheren Bestandtheile zu zerlegen, darf nicht befremden, ebensowenig, dass die Natur, welche das Chlorophyll aus seinen beiden Bestandtheilen zu erzeugen vermag, dasselbe möglicherweise wieder in dieselben zerlegt. — Vielleicht — da man in den Lebensorganismus mit Bestimmtheit doch nicht einblicken wird — ist das so bei den mit rother Farbe abfallenden Blättern der Fall, während bei denjenigen Pflanzen, welche entweder während ihrer ganzen Lebensdauer oder nur im unentwickelten Zustande eine mehr oder weniger deutliche Röthung zeigen, eine ungleichmässige Ausbildung von Cyanophyll und Xanthophyll stattfindet; bei den mit rother Farbe den Winter über vegetirenden Pflanzen aber sowohl eine Spaltung des Chlorophylls in seine beiden Bestandtheile, als auch eine ungleichmässige Entwickelung derselben vorkommen kann.

Ob die Gegenwart von Pflanzensäuren die Pflanzen dazu disponirt, sich ganz oder theilweise zu röthen, möchte ich bezweifeln, weil eben so gut in grünen als in rothen Zellen eine gleiche Menge von Pflanzensäure, sowohl in Lösung als in fester Form, davon überhaupt wohl in allen Pflanzen, nach-

weisbar ist. Aber gewiss ist, dass die Röthung durch die vorhandene Pflanzensäure geschieht, sobald sich eine freie Bildung von Cyanophyll bemerkbar macht. Aus der Menge der vorhandenen Pflanzensäure resultiren dann ferner die verschiedenen Abstufungen zwischen Blau und Roth, wie sie in allen Blättern vorkommen, wo eine freie Bildung von Cyanophyll stattgefunden hat.

Was die Eigenschaften des rothen Farbstoffes der Blätter, des durch die Pflanzensäure veränderten Cyanophylls, bisher Erythrophyll genannt, selbst betrifft, so übergehe ich diese, weil sie ziemlich übereinstimmend erkannt sind, erwähne nur, dass der rothe Farbstoff in den Zellen auf Zusatz von absolutem Alkohol oder Aether ziemlich schnell zerstört, farblos wird, während Chloroform und Benzin ihn unverändert lassen; derselbe zeigt sich auch gegen Zink und Salzsäure ziemlich resistent, woraus ich schliesse, dass er nicht durch Anhäufung von Sauerstoff aus dem Chlorophyll entstanden ist. Um mir eine ziemlich reine Lösung von dem rothen Farbstoffe zu verschaffen, um damit zu reagiren, verfuhr ich folgendermaassen: ich zog im Herbste mit intensiver Röthung abgefallene Blätter mit 80% Weingeist aus, dampfte die Lösung, welche immer eine schmutzig rothbraune Farbe hatte, bei gelinder Wärme ein und zog die zurückbleibende Masse mit reinem Wasser aus, wodurch ich dem Farbstoff in einer schön carmoisinrothen Lösung erhielt, während ein harzigfettiger, gelbgrüner Rückstand blieb, der in Aether völlig und leicht löslich war.

Was schliesslich den Charakter der Pflanzensäure betrifft, welche die Röthung des Cyanophylls in den Blättern verursacht, so muss ich noch hinzufügen, dass dies bei meinen Untersuchungen immer Oxalsäure war, mehr oder weniger an Kalk gebunden. — Es genügt nicht allein, sich von deren Gegenwart in krystallinischer, sondern auch in flüssiger Form, durch das Mikroskop zu überzeugen; dies letztere mit Bestimmtheit nachzuweisen, ist mir gelungen. Ist die Pflanzensäure zum grösseren Theile an Kalk gebunden und so in Lösung, (ich bin der Meinung, dass im Leben der Pflanze

die Mengenverhältnisse zwischen Säure und Basis variiren) dann wird man schon auf Zusatz von Schwefelsäure, in Folge der schwereren Löslichkeit der neuen Verbindung im Pflanzensafte, wie aus den natürlichen Krystallen von oxalsaurem Kalk selbst nach und nach, die bekannten büschelförmigen Gypskrystallgruppen anschiessen sehen; ist dagegen der Kalkgehalt der in Lösung sich befindlichen Pflanzensäure ein geringerer, dann genügt allein ein Zusatz von Kali, worauf nach kürzerer oder längerer Zeit, oftmals erst nach 12 — 20 Stunden, einzelne sechseitige Tafeln, oder solche zu ganzen Gruppen mit diametral sich kreuzenden Hauptaxen vereinigt auf dem Objectträger sich zeigen werden, die auf einen Zusatz von Wasser leicht löslich und wahrscheinlich (wie auch Sanio annimmt) ein Doppelsalz von oxalsauren Kalk und oxalsauren Kali sind. — Dass diese Reaction nicht auf Täuschung beruht, davon überzeugte ich mich, indem ich mir künstlich oxalsauren Kalk bereitete und zu diesem alsbald — dass dieser frisch bereitet, erscheint mir unbedingt nothwendig — Kali zusetzte, wodurch ich nach einiger Zeit dieselben sechsseitigen Tafeln, wie oben, erhielt. Dieser künstlich frisch bereitete oxalsaure Kalk zeigte auch mit allen Mineralsäuren dieselben Reactionen, wie der natürlich in den Pflanzen vorkommende: eine Reaction, wie sie bereits Sanio (Berichte der Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1857) an den Niederschlägen von oxalsauren Kalk in der Rinde dicotyler Holzgewächse nachgewiesen hat, die aber bei dem in Lösung befindlichen bis jetzt übersehen worden ist.

Fasse ich die Resultate meiner Untersuchung kurz zusammen, so sind es folgende:

1) Chlorophyll ist das Endproduct der Vereinigung von Cyanophyll und Xanthophyll.

2) Diese Bildung von Cyanophyll und Xanthophyll muss in statu nascendi in ein und derselben Zelle geschehen, damit beide sich zu Chlorophyll vereinigen können.

3) Geschieht dies nicht oder doch ungleichmässig, dann können beide getrennt für sich in der Pflanze vorkommen.

4) Die Röthung der Laubblätter beruht auf einer solchen ungleichmässigen Ausbildung von Cyanophyll und dessen Ueberführung in den rothen Farbstoff durch Pflanzensäuren, resp. durch sauren oxalsauren Kalk.

5) Das sicherste mikrochemische Reagens auf sauren oxalsauren Kalk, sowohl krystallisirten als gelösten, ist Kali, nach dessen Anwendung sehr charakteristische sechsseitige Tafeln entstehen.

Ueber Gase im Maulbeerbaum und in der Weinrebe.

Faivre und Dupré fanden stets Gase im Innern von Wurzel und Stamm der genannten Holzpflanzen; die Zusammensetzung derselben variirt aber in den verschiedenen Vegetationsperioden. Während der Ruheperiode ist nur wenig C^2O^4 nachweisbar, dagegen viel Sauerstoffgas, und zwar in demselben Verhältniss wie in der atmosph. Luft. Je mehr die Vegetation zunimmt, desto geringer wird der Sauerstoffgehalt, desto grösser aber der Gehalt an Kohlensäure. Dabei ist der C^2O^4-Gehalt der Wurzeln grösser als derjenige der oberirdischen Zweige. In Wurzeln und Zweigen besteht eine Wechselbeziehung zwischen C^2O^4 und Sauerstoffgas. (*Pharmaceutical Journ. and Transactions. Sér. II. Vol. IX. Nr. VII, p. 340; aus Botan. Soc. of Edinburgh*).

E. Hallier.

B. Literatur und Kritik.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, nach d. neuesten Ansichten der Wissenschaft, auf rein experimenteller Grundlage für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht methodisch bearbeitet von Dr. Rudolf Arendt, Lehrer der Chemie an der öffentlichen Handelslehranstalt zu Leipzig und (seit 1863) Redacteur des chemischen Centralblattes. Enthaltend 291 Versuche, illustrirt durch 246 in den Text eingedruckte Holzschnitte. Leipzig, Leopold Voss. 1868. XXXII und 508 Seiten in gross Octav.

Das vorliegende Werk ist sowohl von der fachwissenschaftlichen wie von der pädagogischen Kritik sehr günstig beurtheilt worden und verdient das demselben gezollte Lob in vollem Maasse. Durch eine grosse Zahl trefflicher Abbildungen sinnreich zusammengestellter Apparate werden die methodisch aneinander gereihten Versuche veranschaulicht. Nach Vorführung der bekanntesten Metalle und ihres Verhaltens beim Erhitzen an der Luft wird eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften derselben (Farbe, Härte, Festigkeit, Elasticität, Schweissbarkeit, Dehnbarkeit beim Hämmern, Ziehen, Walzen, spec. Gew. und Schmelzpunkt) eingeschaltet und als Hauptresultat der ersten Versuchsreihe der Satz gewonnen: dass sich gewisse Metalle beim Erhitzen an der Luft in neue, meist pulvrige, nicht mehr metallähnliche Körper (Aschen) umwandeln.

Die folgenden Versuche führen zur Erkenntniss der Ursache der Veränderung der unedlen Metalle beim Erhitzen an der Luft, zur Auffindung des Sauerstoffs. Zu den Verbrennungsversuchen werden dann eine Reihe nichtmetallischer Elemente herangezogen (Wasserstoff, Kohle, Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon) und es wird an dem Kohlenmeiler die unvollkommene Verbrennung demonstrirt. Als Schlussbetrachtung dieses ersten Abschnittes (Oxydationserscheinungen; Entstehung binärer Verbindungen; Elemente) findet sich in einem „Rückblick“ eine Zusammenstellung der gewonnenen Erfahrungsätze, deren erster lautet: „Die Veränderung der unedlen Metalle beim Erhitzen an der Luft ist eine Folge ihrer Verbindung mit Sauerstoff,“ der letzte: „Man kennt bis jetzt 63 chemische Elemente.“ Die ganze Masse der gegenwärtig durchforschten Erdoberfläche ist aus diesen zusammengesetz. Mit dem Vorschlage des Hrn. Verf., alle Oxydationserscheinungen (auch die ohne Lichtentwickelung vor sich gehenden) Verbrennungen zu nennen, und nur die Oxydationen, nicht die mit Feuererscheinung verbundenen Chlorungen und Schwefelungen, damit kann sich Referent durchaus nicht einverstanden erklären.

Eine Tabelle der chemischen Elemente zeigt folgende Classification derselben:

A. Metalloïde.	B. Leichte Metalle.	C. Schwere Metalle.
I. Sauerstoffgruppe: O, S, Se, Te.	VI. Kaliumgruppe: (Alkalimetalle) K, Na, Li, Cs, Rb, Tl (Thallium).	X. Eisengruppe: Cr, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, U, Jn.
II. Halogene: Cl, Br, J, F.	VII. Magnesium-Gruppe: Mg.	XI. Zinngruppe: Sn, Au, Pt, Pd, Jr, Ru, Os, Rh.
III. Stickstoff- od. Phosphorgruppe: N, P, As, Sb.	VIII. Calciumgruppe: (Alkal. Erd-Metalle) Ca, Ba, Sr.	XII. Bleigruppe: Pb, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Mo, W, Va, Nb und Ta.
IV. Kohlenstoffgruppe: C, B, Si.	IX. Aluminiumgruppe: (Erdmetalle) Al, Be, Ce, La, Di, Y, Er, Zr, Th, Ti (Titan).	
V. Wasserstoffgruppe: H.		

Die Einreihung des Thallium unter die Leichtmetalle ist offenbar unstatthaft, da es fast dieselbe Dichtigkeit wie das Blei besitzt, zu dem es auch am passendsten gestellt wird. Auch gegen die Stellung des Titans unter die Leichtmetalle muss Einspruch erhoben werden.

Im zweiten Abschnitte werden Schwefel und Chlor, Sulfirungen und Chlorungen, Sulfide und Chloride abgehandelt, ferner Reductionen von Oxyden, Sulfiden und Chloriden. Als grossartige Beispiele von Metallreductionen werden der Eisenreductions- oder Hochofenprocess, die Zinkdestillation und die Natriumgewinnung gewählt und mit instructiven Abbildungen versinnlicht.

Ein besonderes Capitel behandelt die Reduction (Spaltung) mittelst Electricität (Electrolyse) und bringt als Beispiele die Electrolyse und Synthese des Wassers und der Salzsäure. An die einfachen Volumverhältnisse, welche dabei stattfinden knüpft sich die Betrachtung der chemischen Proportionen, der Atomenlehre, der Moleculargewichte, der multiplen Verhältnisse. Letztere werden an den beiden Oxyden des Kohlenstoffs CO und CO^2 erläutert und aus der technischen Praxis der Generatorofen beschrieben und abgebildet.

Eine Tabelle der wichtigsten Oxyde, Chloride und Sulfide, mit ihren Formeln, gewährt einen lehrreichen Ueberblick der multipeln Verhältnissen. Folgt ein Capitel: Umwandlung von Oxyden, Sulfiden und Chloriden in einander und ein Schlusscapitel: Anwendung und Theorie der chemischen Proportionen (Stöchiometrie, Valenz oder Aequivalenz, Werthigkeit oder Atomigkeit), durch graphische Darstellung veranschaulicht.

Auch diesem 2. Abschnitt folgen in einem Rückblick die gewonnenen allgemeinen Sätze in prägnanter Kürze aneinander gereiht, so z. B. „Stöchiometrie ist die Berechnung der quantitativen Verhältnisse einer chemischen Reaction mit Hülfe der Atomgewichte," ferner „Valenz (Quantivalenz, Werthigkeit oder Atomigkeit) ist das Vermögen eines Atoms, eine gewisse Zahl anderer Atome zu binden und festzuhalten." „Die bekanntesten Elemente sind entweder 1- oder 2- oder 3- oder 4werthig."

Der dritte Abschnitt handelt von den Salzen (Verbindungen höherer Ordnung). Eingeleitet wird derselbe durch die Besprechung der Hydrate, es folgt eine Tabelle der wichtigen Salze der SO^3, NO^5 und CO^2. Eingeschaltet ist das practische Capitel über Alkalimetrie und Acidimetrie mit Büretten, Pipetten, Literflaschen, Quetschhähnen etc., Fällungsanalysen mit Indicatoren; dem Capitel: Zersetzung der Salze bis herab zum Metall dient die Galvanoplastik als grossartiges Beispiel.

Ein weiteres Capitel behandelt die wichtigsten Salze, Oxyde und Säuren und deren Gewinnung im Grossen (Pottasche, Aetzkali, Salpeter, Soda, Glaubersalz, Salzsäure, Kochsalz, Bittersalz, Magnesia, Kalk, Gyps, kohlens. und phosphors. Kalk, Schwerspath, Alaun, Chromsalze, Eisen-, Zink-, Kupfervitriol, Zinkweiss, Kobaltsalze, Bleiweiss, Höllenstein, Quecksilbersalze); treffliche Abbildungen veranschaulichen das Gesagte (so die Salzsäurecondensation, die Salzgärten) Das Schlusscapitel bringt erläuternde Bemerkungen über „die älteren Ansichten der Chemie," die Verschiedenheit der neueren Atomgewichte von den ältern, den Dualismus der ältern Anschauungsweise und die electro-chemische Theorie. Eine Reihe von 37 allgemeinen Sätzen bringen in dem Rückblick die abgehandelten Gegenstände zur übersichtlichen Anschauung. Der letzte dieser Sätze lautet: „Die Affinität ist überhaupt zur Zeit unerklärt. Die Lehre von der Werthigkeit dient nur zur Umschreibung und Veranschaulichung des Gesetzes der constanten und vielfachen Verhältnisse.

Der vierte Abschnitt enthält: Partielle Oxydationen, Chlorirungen etc. und Reductionen, Spaltungen und Umsetzungen im Radical. Die einzelnen Capitel behandeln die verschiedenen Oxydationsmittel: SO^3, NO^5 und niedere Oxyde des N. (Als Illustration dient der Bleikammerprocess), die Chlorsäure und unterchlorige Säure, die CrO^3, Mn^2O^7 und das CuO. Von Reductionsmitteln finden wir Eisen, Zink, Cu, Eisenchlorür, Eisenvitriol, schweflige Säure, Oxalsäure und AsO^3 benutzt.

Es folgen die Oxydationen vermittelt durch Halogene, namentl. durch Chlor und Jod; endlich durch Ozon. Ein Capitel bespricht in eingehender höchst instructiver Weise die Anwendung der partiellen Oxydationen und Reductionen zur Maassanalyse, wobei Fr. Mohr's Verdienste um dieselbe hervorgehoben werden. (Chamäleon, arsenige Säure). Auch am Schlusse dieses Abschnittes werden in einem Rückblick die wichtigsten Folgerungen aus den angestellten Versuchen kurz zusammengestellt. z. B. „Ein Atomencomplex, welcher bei partiellen Oxydationen, Sulphurirungen, Chlorirungen und bei partiellen Reductionen seinen Zusammenhang bewahrt, indem er aus dem alten Molekül in das neue übertritt und umgekehrt heisst Radical. Die in diesem enthaltenen Atome muss man sich unter einander inniger verbunden denken, als mit den übrigen des Moleküls. Der Begriff des Radicals schliesst die Isolirbarkeit desselben nicht ein."

Der fünfte (und letzte) Abschnitt ist den Wasserstoffverbindungen (Hydrüren) gewidmet und die Hydrüre der Metalloïde werden in 4 Gruppen besprochen.

I. Halogengruppe (HCl, HBr, HJ, HF und HCy).
II. Sauerstoffgruppe (H^2O, H^2S).
III. Stickstoffgruppe (H^3N, H^3P, H^3As und H^3Sb).
IV. Kohlenstoffgruppe (Kohlenwasserstoffe, namentlich Sumpfgas und Leuchtgas; endlich Siliciumwasserstoff).

Bei Salzsäure, Wasser, H^2S und Ammoniak werden die Methoden erläutert um deren volumetrische Zusammensetzung zu demonstriren

(nach A. W. Hofmann); bei H^2S wird besonders ausführlich die Anwendung desselben und des H^4N in der Analyse besprochen, und durch einen netten Versuch die Wirkung des H^2Sgases auf die wichtigen Schwermetallsalze in saurer und alkalischer Lösung vor Augen geführt, zuletzt auch von dem Vorkommen des HS in der Natur und über Desinfection in eindringlicher Weise gehandelt. Verschiedene Methoden, die Verbrennlichkeit des Ammoniaks zu zeigen (nach Heintz und Kraut) werden beschrieben und mit Abbildungen illustrirt. Ebenso die Gewinnung von H^3Pgas, Phosphorcalcium, H^3As und H^3Sb, unter genauer Beschreibung der Unterschiede der beiden letztern.

Die Leuchtgasfabrikation (mit schematischer Abbildung einer Gasfabrik), die Beleuchtung und Heizung bilden werthvolle practische Beispiele, nach Auseinandersetzung der Reactionen und Volumenverhältnisse des leichten und schweren Kohlenwasserstoffs.

Den Schluss des Werkes bildet ein Capitel über constante und multiple Proportionen, über Isomorphismus (nach Mitscherlich), das Volumgesetz (nach Gay-Lussac) über Atomwärme (nach Dulong und Petit), Moleculargrösse (nach Avogadro, Gerhardt und Neueren), über Werthigkeit der Atome (nach Würtz, Odling, Kékulé und Andern), endlich über die Typentheorie. (Die 4 Wasserstoffverbindungen HH, H^2O, H^3N und H^4C repräsentiren, wie es in dem Schlussrückblick heisst, vier verschiedene Condensationsverhältnisse und gelten als die Urtypen aller chemische Verbindungen).

„Die Typentheorie, so sagt der Herr Verf. zum Schluss, hat viel dazu beigetragen, nach Beseitigung der dualistischen Theorie, die Orientirung zu erleichtern. Begründet und ausgebildet auf dem Gebiete der organ. Chemie, wurde sie erst in der neuesten Zeit auch auf die anorganische übertragen und hat hier im gegenwärtigen Augenblicke die in diesem Lehrbuche entwickelte Gestalt angenommen. Schon aber gilt sie in der organischen Chemie nicht mehr in ihrer ursprüngl. Reinheit. Abgesehen davon, dass einzelne Chemiker sich nie ganz zu ihr bekannt haben, fangen selbst ihre Vertreter an, den Begriff des Typus zu erweitern und die Zahl der einzelnen Typen zu vermehren, so dass diese Theorie vielleicht schon in kurzer Zeit durchgreifende Modificationen erfahren haben wird. In einer Wissenschaft, welche wie die Chemie in vollster Entwickelung begriffen ist, darf dies nicht überraschen. Zur Zeit und sicherlich auch für die nächste Zukunft werden indess auch die neueren Entwickelungsphasen der organ. Chemie auf die Lehren der anorganischen, nachdem deren zeitgemässe Reform einmal erfolgt ist, keinen principiell modificirenden Einfluss üben, was erst wieder der Fall sein kann, wenn etwaige Entdeckungen von fundamentaler Bedeutung die jetzt als leitend geltenden Lehren von der Moleculargrösse, der spec. Wärme und der Valenz erschüttert haben werden.

Die Anordnung des Stoffs ist, wie aus dem Angeführten sich ergiebt, eine von der gewöhnlichen althergebrachten gründlich verschiedene. Der Herr Verfasser lässt seine Schüler ein Heft führen, in welchem für jedes wichtigere Element eine Seite bestimmt ist; auf diese wird dann nach und nach, wie der Unterricht fortschreitet, alles auf das betreffende Element Bezügliche mit Verweisung auf die entsprechende Seite des Lehrbuchs eingetragen, wobei natürl. bloss das Thatsächliche, und zwar in möglichster Kürze Berücksichtigung findet. Die gegebenen Beispiele (Fe und S) zeigen die Art der Ausführung. In voller Würdigung dieser schwachen Seite seiner Methode (Zerstreuung des logisch Zusammengehörigen durch das ganze Buch, also beim Experimentiren über einen langen

Zeitraum) hat der Herr Verfasser dem Sachregister die ebenfalls ungewöhnliche Form einer systematischen Uebersicht gegeben, in welchem der Stoff nicht alphabetisch sondern nach den oben angegebenen XII Gruppen angeordnet ist. Hierdurch ist natürlich das Aufschlagen einzelner Thatsachen wieder erschwert. Man erkennt aber daraus, dass der Herr Verfasser durch und durch einer bloss äusserlichen Anordnung des massenhaften Lehrstoffes widerstrebt. Während andere chemische Autoren jene äusserliche Anordnung so weit treiben, dass alles, was sie schreiben, zum dürren alphabetischen Register herabsinkt, sehen wir bei Arendt selbst in das Register den belebenden Hauch der logischen Anordnung dringen, in welcher sich nur der denkende Leser, nicht aber der träge, gedankenfaule Durchblätterer zurechtfindet.

Ueberhaupt scheint mir das Buch mehr für den Lehrer als für den Schüler geschrieben zu sein; der letztere wird aber, unterstützt von dem einsichtigen Lehrer sehr bald die Tiefen und Höhen der Chemie erkennen lernen und von dem Wahne befreit werden, als ob es sich hier nur um Knallexperimente und Taschenspielerkunststückchen handele.

Das Buch ist desshalb auch denjenigen Herren Apothekern angelegentlichst zu empfehlen, welche sich der Mühe unterziehen, Lehrlinge heranzubilden.

Im Betreff der Nomenclatur neigt sich der Verf. auch auf die Seite der Heisssporne, welche schwefelsaures Kalium statt schwefelsaurem Kali für die Verbindung SK^2O^4 in Umlauf setzen. Aber selbst diese unitarische Formel sagt nicht das, was man mit jenem barbarischen Namen bezeichnet. Es sind in demselben Schwefel und Kalium, beide mit Sauerstoff verbunden, beide also verbrannt vorhanden. Das drückt der alte Name schwefelsaures Kali besser aus, als der gesuchte moderne. Man erschwert nur mit solchen Aeusserlichkeiten die Annahme der durch innerlichen Zusammenhang wohlbegründeten neuen Theorie. S. 205 klagt Arendt „die chemische Nomenclatur liegt überhaupt sehr im Argen und dürfte schwer in consequenter Weise zu bessern sein.“ Ich möchte ihm und seinen Freunden den Rath geben, alten, eingebürgerten Namen auch ferner das Bürgerrecht zu lassen, sofern sie nicht gerade zu absurd sind. Hat doch Herr Arendt selbst dem abentheuerlichen Namen „Chamäleon“ Gnade wiederfahren lassen, warum nun das undeutsche Wort Kaliumsulfat und das logisch unrichtige schwefelsaures Kalium absolut an die Stelle des eingebürgerten schwefels. Kali setzen wollen, das insofern berechtigt ist, als man aus Schwefelsäure und Kali dieses Salz erhält. Oder sollen wir mit den Alchymisten Arcanum duplicatum sagen, oder mit den Mineralogen Arcanit?

Die Ausstattung des Buches ist eine vorzügliche; festes, weisses, glattes Papier, und im Ganzen genommen ein correcter Satz. Ausser der geringen Zahl der auf der letzten Seite verzeichneten, habe ich noch die folgenden Fehler bemerkt:

Auf Seite 6 Z. 11 von oben ist wohl Magneteisenstein vergessen.

S. 11 Z. 17 v. o. steht alata statt plata, Silber.

S. 44 Z. 19 v. o. nach syrupdicken könnte stehen öligen Flüssigkeit (die alten Chemiker sprechen von einer Oleaginitas sulfuris; hier beim Phosphor wäre die Oeligkeit mehr am Platze als der Syrup, da Syrup im Wasser sich löst, Oel aber darin unlöslich ist).

Auf S. 55 u. 57 lese ich dreimal Eprouvette; sollte es dafür keinen deutschen Namen geben, etwa Proberöhrchen?

S. 63 Z. 20 v. o. steht: Da der lateinische Name für Sauerstoff „Oxygenium" ist; das Wort ist aber ein aus griechischen Worten neugebildetes.

S. 120 Z. 12 v. o. setze 65 statt 95.

S. 174 Z. 10 v. o. schliesst statt schiesst.

S. 186 Z. 18 v. o. 150 Gramme anstatt 150°.

S. 187 Z. 12 v. o. Kobaltchlorür statt Kobaltchlorör.

S. 200 Z. 8 v. o. SH_2O_4 anstatt SH_2O.

S. 204 Z. 17 v. o. werden Hyponitrate (Untersalpetersaure Salze) aufgeführt, später heisst es aber dass die Untersalpetersäure keine Salze bilden könne.

S. 210 Z. 15 v. o. „Bei der Abscheidung einer Base aus wässriger Lösung tritt dieselbe immer mit Wasser verbunden auf;" nicht immer, denn HgO fällt wasserfrei nieder.

S. 212 Z. 26 v. o. KCl anstatt KCl_2.

S. 219 Z. 8 v. o. „die ausserordentliche Unlöslichkeit des schwefels. Baryums;" es kann aber nur eine Unlöslichkeit geben.

S. 272 Z. 7 v. u. Bleiglätte statt Bleilgätte.

S. 278 3. Columne Z. 4 v. o. PCl^5 statt PCl^6.

S. 279 2. Columne Z. 1 v. u. CdS anstatt CdP.

S. 281 2. Columne Z. 3 v. o. KO, SO^3 anstatt KO, S_3O.

S. 281 3. Columne Z. 7 v. o. Hg_2O, SO^3.

S. 283 Z. 7 v. o. Wasserstoff anstatt Wasser.

S. 296 Z. 13 v. o. CO_2 statt SO_2.

S. 301 Z. 16 v. o. $SZnO_4$ statt $SznO_2$.

S. 308 Z. 20 v. o. NO_2, NO^3 anstatt NO_3, NO_3.

S. 329 Z. 15 v. u. Lustgas statt Luftgas.

S. 349 Z. 8 v. u. Zinn statt Zink.

S. 351 Z. 15 v. u. Eisenchlorid statt Eisenchlorür.

S. 355 Z. 16 v. o. unterschwefligs. anstatt schwefligs.

S. 369 Z. 12 v. u. 12 J anstatt 10 J.

S. 374 Z. 18 v. o. lies 0,6 statt 0,3.

S. 379 Z. 12 v. u. lies Chlorkali statt Chlorkalium; Z. 23 v. o. 127 anst. 128 u. s. n. manche später.

Dass die in den Text eingedruckten Abbildungen hohes Lob verdienen, habe ich schon im Eingange erwähnt und wiederhole es nochmals, um so mehr als man uns noch heutigen Tages in manchem chemischen Lehrbuche die dürftigsten Contrafacturen zu bieten wagt. *H. L.*

Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie, für Gymnasien, Realschulen und zum Selbstunterrichte, von Dr. W. Casselmann, Professor und Lehrer der Chemie und Technologie am Realgymnasium zu Wiesbaden. Erster Cursus. Dritte verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. XVI und 224 Seiten. Zweiter Cursus. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage XVI und 436 Seiten. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag. 1869.

Im ersten Cursus des vorliegenden Leitfadens hat der Verf. die dualistische Theorie, im zweiten Cursus die Typentheorie zu Grunde

gelegt; im letzteren sind im allgemeinen und im anorganischen Theile die Formeln doppelt, auch nach der dualistischen Auffassungweise gegeben. Offenbar ist sich der Verf. bewusst, dass diese ungleichmässige Behandlung des Gegenstandes der Erklärung bedarf; er lässt es unentschieden, ob die Typentheorie grössere Schwierigkeit beim Unterrichte jüngerer Schüler bereite, als die dualistische, kann aber versichern, dass auch Schüler, welche in den unteren Classen nach der dualistischen Auffassungsweise unterrichtet worden sind, in der Prima mit überraschender Leichtigkeit, in ganz kurzer Zeit die Motive der Typentheorie begreifen lernen. Dass bei wissenschaftlichem Unterrichte in der organischen Chemie die neueren Ansichten die leitenden sein müssen, ist dem Verf. nicht zweifelhaft.

Der erste Cursus ist für den Unterricht an niederen und mittleren Realschulen, sowie für die unteren Classen von Realgymnasien und Gymnasien berechnet; Verf. ist der Ansicht, dass die Stöchiometrie nur von solchen Schülern vollständig aufgefasst werde, welche bereits eine hinreichend sichere Vorstellung von einer Anzahl chemischer Verbindungs- und Zersetzungsprocesse besitzen, welche aber erst durch diesen ersten Cursus vermittelt werden soll. Die Stöchiometrie und die chemischen Formeln sind daher im Texte nicht berücksichtigt, finden sich jedoch im Anhange, theils um Lehrern, welche obige Ansicht nicht theilen, Gelegenheit zu bieten, die Lehrsätze an geeigneten Stellen einschalten zu können, theils damit bei solchen Schulen, in denen der Unterricht nicht auf den zweiten Cursus ausgedehnt werden kann, es möglich werde, die Grundbegriffe der Stöchiometrie zu erledigen.

Mir erscheint freilich die Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze auch für den Anfänger erforderlich und sollte ich glauben, dass das Verständniss derselben keine so grosse Schwierigkeiten bieten dürfte, wenn an die schon auf den ersten Seiten des Leitfadens berührten quantitativen Verbindungsverhältnisse angeknüpft würde. Eine gründliche Kenntniss chemischer Vorgänge ist nur bei Benutzung chemischen Formeln möglich und lässt es sich nicht verkennen, dass die Darstellung derselben in Worten doch manches Unbestimmte zeigt. Die übrigen Einwände, welche ich machen möchte, lassen sich auf die Verschiedenheit der Ansichten über diesen Punkt zurückführen, und erkenne ich gern an, dass von Seiten der Lehrer meine Bedenken eben nicht getheilt werden müssen, da der erste Cursus, nach diesen Grundsätzen bearbeitet, in dritter Auflage vorliegt.

Die befolgte Methode, jeden einzelnen Lehrsatz als eine Schlussfolgerung aus vorher beschriebenen Experimenten hinzustellen, verdient alle Anerkennung; die Auswahl ist mit grosser Umsicht getroffen, die Darstellung klar und bündig, so dass der Schüler mit Lust und Liebe dem Vortrage folgen wird. Die zur Erläuterung beigefügten Holzstiche sind zahlreich und hübsch ausgeführt. Betrachtet man den ersten Cursus als eine Vorbereitung auf den zweiten, so möchte ich die Darstellung als eine durchaus zweckmässige bezeichnen, während es denjenigen, für welche die Ausbildung in der Chemie mit dem ersten Cursus abgeschlossen ist, vielleicht schwer werden wird, sich über das chemische Verhalten eines einzelnen Elementes ein klares Bild zu verschaffen, da zur Erlangung desselben an verschiedenen Stellen des Buches nachgeschlagen werden muss.

Nach einer kurzen Einleitung beginnt der Abschnitt der anorganischen Chemie mit den Metalloïden, welche verhältnissmässig ausführlicher als die Metalle abgehandelt sind, wenngleich auch bei letzteren alle für Industrie und Technik wichtigen Verhältnisse Berücksichtigung gefunden haben. Bei der Bemerkung, Seite 132, dass zu Zinngeschirren in der Regel eine Legirung von 5 Theilen Zinn und 1 Thl. Blei verwendet werde,

hätte wohl hinzugefügt werden können, dass dieser Bleizusatz als der Gesundheit nachtheilig durchaus zu tadeln sei.

Im zweiten Abschnitte finden wir, nach einigen allgemeinen Betrachtungen, die organischen Körper in folgende fünf Gruppen eingetheilt:

I. Fette; die wichtigsten derselben sind namhaft gemacht, ihre Zusammensetzung angegeben, auch werden Glycerin, Seifen, Pflaster besprochen.

II. Leim, Eiweisskörper und Alkaloïde. Ausser den genannten Körpern werden hier Fäulniss und Verwesung und, unter den Zersetzungsproducten der Eiweisskörper, auch Cyan und Ammoniak, sowie deren Verbindungen abgehandelt.

III. Kohlenhydrate. Unter den Zersetzungsproducten derselben finden wir die Alkohole, Aetherarten, einige Fettsäuren und Milchsäure.

IV. Pflanzensäuren.

V. Aetherische Oele, Harze, Pflanzenfarbstoffe.

Den Betrachtungen über den Stoffwechsel in den organischen Körpern folgt dann der schon erwähnte Anhang über die wichtigsten Gesetze der Stöchiometrie, welcher gewiss allen Anforderungen entspricht. Ob es erforderlich war, in einer Anmerkung eine Uebersicht des französischen Maass- und Gewichtssystems zu geben, will ich dahin gestellt sein lassen.

Der zweite Cursus bietet uns zunächst in der allgemeinen Chemie die Grundlagen der Typentheorie; die Werthigkeit der Elemente wird als unabänderlich, nicht als wechselnd, betrachtet. Die Metalle der Eisengruppe werden als vierwerthig angenommen, die Bildung der sechswerthigen Doppelatome wird wie gewöhnlich erklärt und in den Oxydulverbindungen, wie es die unabänderliche Valenz mit sich bringt, werden zwei freie Verwandtschaftseinheiten des Metalls vorausgesetzt. Für die Oxydhydrate und Salze sind die alten Namen beibehalten, wenngleich darauf hingewiesen ist, dass hiermit nicht die Annahme verbunden zu werden brauche, in den ersteren sei Metalloxyd und Wasser enthalten. — Den Begriff der zusammengesetzten Radicale hätte ich gern etwas ausführlicher dargelegt gesehen. — Vom Verf. wird $\left.\begin{matrix}PO\\Na^3\end{matrix}\right\}O^3$ als basisches und $\left.\begin{matrix}PO\\Na^2\\H\end{matrix}\right\}O^3$ als neutrales phosphorsaures Natron betrachtet.

Im speciellen Theile werden in der anorganischen Chemie zunächst die Metalloïde (mit dem Sauerstoff beginnend) abgehandelt; nach den Halogenen finden wir hier als zusammengesetzte Halogene Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan, Kobaltidcyan, Nitroferridcyan und Rhodan. Die Metalle beginnen mit Kalium und schliessen mit den Platinmetallen. Für wünschenswerth möchte ich es halten, wenn bei der Entsilberung des Kupferschiefers auch das Ziervogel'sche Verfahren erläutert wäre, da dasselbe viele belehrende Momente bietet. — Besonders hervorzuheben ist, dass der Verf. stets das Verhalten der Körper bei der Analyse specieller anführt, wodurch mir das Werk nur um so lieber geworden ist, wenngleich damit die Gränzen eines Leitfadens für wissenschaftliche Chemie wohl überschritten werden. — Als nicht bemerkte Druckfehler sind mir aufgefallen S. 99 die Ableitung des Schwefelwasserstoffs vom Wasserstofftypus, statt vom Wassertypus und S. 185 die Formel für Dreifachschwefelantimon Sb^3S^3 statt Sb^2S^3.

Die zur organischen Chemie gerechneten Verbindungen werden uns in drei Gruppen vorgeführt: I. Gruppe: Fettkörper, II. Gruppe: Aromatische Substanzen, III. Gruppe: Andere organische Substanzen.

Die erste Gruppe zerfällt in einen allgemeinen Theil, in welchem zunächst die gesättigten Verbindungen und dann die ungesättigten besprochen

werden und in einen speciellen mit der Beschreibung der wichtigsten Fettkörper. Ein näheres Eingehen würde uns zu weit führen; es wird uns im allgemeinen und im speciellen Theile Vieles und Gediegenes dargeboten. Zweifelhaft erscheint es mir, ob das Werk nicht zu gehaltreich für Zöglinge von Schulen ist und ob man bei diesen für Alles Verständniss findet, wenn der Lehrer nicht bei sämmtlichen Umbildungsprocessen die gegebenen Formeln in Constitutionsformeln ausflöst, wie dieses bei den Milchsäuren geschehen, wodurch aber sehr viel Zeit in Anspruch genommen würde.

In der zweiten Gruppe finden wir das Benzol und seine Derivate; die Constitution der Verbindungen ist öfter durch graphische Formeln erläutert.

Die Kohlenhydrate bilden den Anfang der dritten Gruppe, dann folgen Cholesterin, die Glykoside, Alkaloïde, Chromogene, Eiweisskörper und Siliciumverbindungen (Siliciumchloroform etc.).

Der Anhang bringt ziemlich ausführliche, mit mehren übersichtlichen Tabellen versehene Mittheilungen über analytisch chemische Versuche.

Die neuesten Forschungen sind überall berücksichtigt, so dass das Studium des zweiten Cursus sicher auch Manchem, der sich eingehender mit Chemie beschäftigt hat, Befriedigung gewähren, zumal in ansprechender Darstellung umfassende Kenntnisse entwickelt sind.

Bissendorf, den 24. März 1870. *R. Kemper*, Dr.

Waarenlexikon der chemischen Industrie und der Pharmacie, bearbeitet von G. Weidinger; Leipzig, H. Hässel. St. Petersburg, Gustav Hässe. 1868 — 1869. VI und 811 S. gross Octav. (Vergl. Archiv der Pharm. April-Maiheft 1869. S. 192.).

Das vorliegende Werk soll zur Belehrung des Fabrikanten und Gewerbstreibenden, des Kaufmannes und Apotheker's dienen über die Rohstoffe und Producte der chemischen Gewerbe und der Pharmacie, über Beschaffenheit, Kennzeichen, Bereitung und Prüfung derselben, über ihre Verwendung zu technischen Zwecken und zu Heilmitteln. Dabei wurde als Hauptziel im Auge behalten, der Praxis zu entsprechen. Wir finden z. B. keine einzige chemische Formel im ganzen Buche und doch ist die Hälfte desselben chemischen Verbindungen gewidmet. Bei Schilderung von Droguen und Handelswaaren ist zunächst die Abstammung derselben angegeben, sowie ihre normale Beschaffenheit, bei vegetabil. Producten der deutsche und der wissenschaftl. Name der Mutterpflanze, deren Stellung in Linné's und im natürl. System namhaft gemacht, desgl. bei thier. Producten. Dann sind die Handelsbeziehungen, die Handelssorten der Waare, ihre Gewinnung und Zubereitung, die Verwendungen derselben, die Prüfungsmethoden auf Güte und Verfälschungen angegeben.

Bei der Besprechung techn. chem. Producte und pharm. Praeparate werden die Anforderungen vorangestellt, welche an die physik. und chem. Beschaffenheit des Products in den verschiedenen Graden der Reinheit, in denen es zur Verwendung gelangt, zu machen sind. Es folgen Angaben des Verhaltens und der Eigenschaften des Products, vortheilhafte und einfache Darstellungs- und Prüfungsmethoden für dasselbe. Von pharm. Droguen und Präparaten sind diejenigen näher besprochen, welche von

der neuesten Preussischen, der Oesterreichischen und der Deutschen Pharmacopöe aufgenommen sind.

In einer Reihe von allgemeinen Artikeln, z. B. äth. Oele, dest. Wässer, Extracte, Fette, Parfümerie-Essenzen, Pflaster, Pomaden, Salben, Syrupe, Tincturen, weingeistige Abzüge sind die Apparate und Herstellungsweisen, die gemeinschaftl. Eigenschaften dieser Fabrikate abgehandelt; bei den einzelnen Rohmaterialien hingegen die speciellen Eigenschaften derselben, die Besonderheiten der Gewinnung.

An den betreffenden Stellen ist auf gute Werke hingewiesen, in denen der besprochene Gegenstand ausführlicher abgehandelt werde, so bei chemischen Artikeln auf Graham Ottos' Chemie, auf Stohmann's Encyclop. Handb. d. techn. Chemie, auf die Werke von Mohr und Fresenius, bei pharmac. Artikeln besonders auf Hager's Schriften.

Bei Mittheilung von Darstellungsweisen techn. und pharmaceut. Präparate ist auf diejenigen Fabrikate eingehender Rücksicht genommen worden, welche auch im kleinen Maasstabe mit Vortheil erzeugt werden können. Die Gewinnung von Hüttenproducten, von Fabrikaten, welche nur im Grossen lohnend zu bereiten sind, ist in einem kurzen Bilde geschildert, um den Leser mit den dabei stattfindenden Vorgängen vertraut zu machen.

Aus dem ganzen Buche tritt uns eine tüchtige Kenntniss der Praxis und eine Beherrschung des umfassenden Stoffes entgegen. Kienruss und Platinschwarz, Smirgel und Gold, ätherische Oele und fette Oele, Canthariden und Moschus, einerlei, welchen Artikel wir aufschlagen mögen, wir begegnen überall einer auf Kenntniss der Sache und der einschlägigen neuen Literatur fussenden Angabe des Wichtigsten in klarer, gedrängter, allgemein verständlicher Fassung. Bei den Droguen des Pflanzenreichs sind die chemisch wirksamen Bestandtheile namhaft gemacht und kurz charakterisirt. Die technischen Capitel über Firnisse, Parfümerien, Zahnpulver etc. sind auch dem Pharmaceuten von Nutzen. Bei den einzelnen Artikeln findet man häufig eigene Beobachtungen des Herrn Verfassers, „Ergebnisse seiner langjährigen Praxis, welche auch dem Fachmann von Interesse sein werden."

Ich hebe z. B. die Prüfung der fetten Oele hervor und theile die des Leinöls auf Cruciferenöle mit: „Verf. hat einige sichere, in wenigen Minuten auszuführende Prüfungsmethoden ermittelt und durch langjährige Erfahrung als richtig erprobt. Die häufigsten Verunreinigungen oder Verfälschungen des Leinöls bestehen in Oelen, welche von Pflanzen aus der Familie der Cruciferen (Kreuzblüthler) stammen; deutsches Leinöl ist häufig mit Rüböl oder Leindotteröl, englisches, aus ostindischem Samen geschlagenes, mit fettem Senföl vermischt. Diese Oele, wie alle Cruciferenöle, enthalten Schwefel; erhitzt man eine Probe derselben für sich, oder mit anderen nichtschwefelhaltigen Oelen (Leinöl, Mandelöl, Olivenöl) gemischt bis nahe zum Kochen und setzt hierauf eine geringe Menge reines Bleioxyd hinzu, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

Zur Prüfung von Leinöl erhitzt man 5 Grm. desselben in einem Probir (Reagens)-röhrchen über der Spirituslampe. Das Oel schäumt zunächst schwach in Folge eines geringen Wassergehaltes und beginnt, nachdem der Schaum verschwunden, sich zu entfärben: es entwickelt sich dabei ein eigenthümlicher, nicht unangenehmer Geruch, der indess nur bemerkbar wird, wenn man sich unmittelbar über die Oeffnung des Gläschens beugt. Nach kurzer Zeit erscheint das Oel nahezu farblos und nähert sich dem Siedepunkte. Man entfernt das Glas von der Flamme, so wie sich das Röhrchen über dem Oele mit weissem Dampfe erfüllt und schüt-

tet rasch in das Oel 20 Centigrm. Bleioxyd (reine, fein präparirte, kohlensäurefreie Bleiglätte). Man schwenkt das Röhrchen einigemale, bis sich die Glätte völlig in dem Oele gelöst. Reines Leinöl färbt sich hierbei bräunlich; im ersten Moment bleibt es klar, bald jedoch trübt es sich und bei ruhigem Stehen scheidet sich ein aus feinen Flocken gebildeter Niederschlag von heller, etwas bräunlicher Färbung aus. War das geprüfte Oel noch nicht abgelagert, so tritt in dem Moment, wo sich weisse Dämpfe beim Erhitzen zeigen, ein gallertartiger, ungefärbter Niederschlag ein, der sich am Boden des Röhrchens festsetzt und aus geronnenen Pflanzeneiweiss besteht; der alsdann auf den Glättezusatz erfolgende Niederschlag beträgt der Menge nach bei solchem Oele mehr. Im Uebrigen sind alle Erscheinungen genau dieselben, wie bei abgelagertem Oele. Nach dem Zusatz der Glätte verändert sich auch der Geruch des Oeles; es riecht nunmehr firnissartig, nicht gerade unangenehm.

Enthielt das zu prüfende Leinöl ein Cruciferenöl, so entwickelt sich in dem Augenblicke, wo es zu dampfen beginnt, ein höchst widerlicher beissender Geruch; nach dem Zusatz der Glätte erfolgt sofort ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei und es entwickelt sich ein durchdringender ekelhafter Geruch. Mischt man 100 Th. selbstgepresstes, völlig reines Leinöl mit 1 Th. Rüböl und unterwirft man die Mischung der geschilderten Probe, so färbt sich das Oel nach dem Zusatz der Glätte sofort dunkel. Hält man das Reagensglas mit dem heissen Oele gegen das Licht, so sieht man in der hellbräunlichen Flüssigkeit einen feinen schwarzen Niederschlag schwimmen. Bei 10 Proc. Rüböl erscheint das Oel bereits durch die ganze Masse schwarz gefärbt, bei 50 Proc. erhält man eine in der Kälte seifenartig erstarrende Masse.

Die anderen Cruciferenöle verhalten sich ebenso, liefern jedoch keine in der Kälte erstarrende Flüssigkeit.

Für die Praxis lässt sich aus diesen Thatsachen folgendes ableiten: Färbt sich ein der geschilderten Probe unterworfenes Leinöl nach dem Glättezusatz dunkel, ist es jedoch noch möglich, im ersten Moment durch die Flüssigkeitsäule hindurchzusehen, so ist das Oel immerhin zur Firnissbereitung tauglich; es enthält alsdann nach mit künstl. Mischungen angestellten Controlversuchen bis zu 4 Proc. Cruciferenöl. Wird das Leinöl sofort grau und undurchsichtig, so liefert es langsam trocknende Firnisse; wird es ganz schwarz, so ist es zur Firnissbereitung unbrauchbar. Mit Hülfe dieses Verfahrens lässt sich auch Olivenöl auf Cruciferenöle prüfen; Mohnöl dagegen verhindert die Ausscheidung von Schwefelblei.

Um den reichen Inhalt des Buches anzudeuten, hebe ich die Namen einer Reihe von Artikeln hervor, wobei ich vermeide, solche zu nennen, welche in den Pharmacopöen (Ph. Bor; Ph. Germ. Ph. Austr.) und auch hier sich finden: Acaroïdharz (seine Verwendung zu Pikrinsäure) Albumin (das Reinigen des Blutalbumins soll gelingen, wenn man das Serum durch mit gekörnter Blutkohle gefüllte Cylinder saugt, welche mittelst Dampf auf 30° erwärmt sind), Aluminium, Amalgame, Anilinfarben, Beizen, Benzin, Blauholz, Buchdruckfarben, Butteräther, Chinolinblau, Chokolade, Chromoxydfarben, Dextrin, Englischroth, Eisenmennige, Erdfarben, Fernambuck, Feuerwerksätze, Fleckenreinigungsmittel, Flussspath, Fruchtäther, Gelbholz, Geraniumöl, Gerste, Glasfarben, Goldlackfirnisse, Gurkenessenz, Haarfärbemittel, Haaröle, Holzgeist, Idrisöl (Grasöl, Limongrasöl, Nardenöl, türkisch Idris Yaghi von Andropogon Nardus, dem Nardenbartgras), Indigo, Insektenpulver, Karmin, Kassler Gelb, Kitte, Knochenkohlen, Kobaltfarben (Thenards Blau, Rinmanns Grün, Kobaltgelb), Kölnisches Wasser, Conservirungs-Methoden, comprimirte Gemüse, Kopal und Kopallacke (auch Bernsteinlacke) Kork, Krappwurzel, künstl.

Mineralwässer, Kupfergrüne (giftfreie Grüne: Elsners Grün, Zinn-Kupfergrün nach Gentele, Casselmann's- und Bolley's Grün), Lack (Gummilack), Leinölfirniss, Magnesium (um dass. in Draht zu verwandeln, erhitzt man es in cylindrischen Stahlformen, deren Boden feine Oeffnungen besitzt und schlägt mit einem Stempel auf das weich gewordene Metall, welches dadurch in Drahtform aus den Oeffnungen des Bodens hervorgetrieben wird), Melasse (Rübensprit wird durch conc. HO, SO^3 rosenroth), Naphtalin, Nickel, Nitroprussidsalze, Ockerfarben, Orchideenöl (Ylang-Ylang-öl, Oleum Unonae odoratissimae auf Manilla), Palmöl, Paraffin, Parfümerieessenzen, Pergamentpapier (hier hätte der Dialyse Erwähnung gethan werden können), Petroleum, Pflanzenwachs, Pikrinsäure, Pinkkolour (Nelkenfarbe), Pomaden, Porzellanfarben, Presshefe, Quercitronrinde, Reagentien (HS stünde besser bei den Säuren, als bei den neutralen Verbindungen) Roggenmehl (Prüfung auf normale Beschaffenheit und Verfälschung, ebenso Weizenmehl), Rüböl, Russ, Saftfarben, Salpeter, Strontian, Schachtelhalm, Schieferschwarz, Schiesspulver, Schminken, Schwefelcyankalium, Schwefels. Thonerde, Schweinfurter Grün, Sebacylsäure (nur unreine Sebacylsäure giebt einen guten Melonenäther, dessen Darstellung mitgetheilt wird). Sepia, Sesamöl, Siccative (für Zinkweiss eisenfreie Mangansalze) Siegellacke, Tinten, Toiletteseifen, Tonkabohnen, Traubenzucker (Proben von Trommer, Fehling, Böttcher, Braun, O. Schmidt) Tuschfarben, Uebermangansaures Kali (Fluidozon), Ultramarin, Uranoxydverbindungen, Verbenaöl (Aloysia citriodora, Peru) Vogelleim, Waid, Wasserglas, Wau, Yvakraut (Achillea moschata Wulf.), Zuckerfabrikation und Zuckerprüfung (Polarisationsapparat).

Offenbare Fehler sind mir beim Lesen des lehrreichen Buches nicht gerade entgegentreten. Bei Gummi arabicum S. 43 heisst es „man müsse sich beim Einkauf von weissem Gummi arabicum überzeugen, dass blaues Lackmuspapier durch dessen Lösung weder geröthet noch gebleicht werde.“ Da aber das beste Gummi arabicum, wie Neubauers und auch meine Untersuchungen ergeben haben, stets sauer reagirt, (es ist eben saures arabinsaures Kali, gemengt mit saurem arabinsaurem Kalk), so wäre bei einer neuen Auflage diese Stelle entsprechend zu ändern.

In dem Buche ist häufig die Prüfung auf Verunreinigung durch Arsenik erwähnt und dabei wird jedesmal auf den Artikel basisch salpeters. Wismuthoxyd hingewiesen, wo sich die Prüfung auf Arsen mittelst des Marsh'schen Apparats angegeben findet. Hier ist aber zu erwähnen vergessen worden, dass man keine Salpetersäure mit in den Marsh'schen Apparat bringen dürfe, wenn man richtige Resultate erlangen will. Auf einen Bleigehalt des Bism. nitr. praecip. lässt Verf. gar nicht prüfen. — Die Gewinnung einer guten Aloë soll in der Weise erfolgen, dass man entweder die Blätter zerstampft, den Saft auspresst, durch Aufkochen von Eiweissgehalt befreit und in Schüsseln oder Bassins an der Sonne eintrocknen lässt, oder dass man die an der Oberfläche eingeschnittenen Blätter mit Wasser auskocht und den Auszug verdunstet. Ich muss den Herrn Verf. auf die Veröffentlichungen des Baron von Raders und des Apoth. Haaxmann über Curassao-Aloë aufmerksam machen, wonach der eigenthümliche Aloësaft schon aus den abgeschnittenen frischen Blättern austräufelt.

Bei der Bleiglätte hätte auch ihrer Verunreinigung durch metallisches Blei gedacht werden können.

Ein Ferrum hydrogenio reductum soll den medicin. Anforderungen nur genügen, wenn es nicht mehr als 10% Fe^3O^4 enthält, im Uebrigen

von sonstigen Verunreinigungen frei ist. Das Ferrum pulveratum werde namentlich von der Eglof'schen Fabrik zu Reute in Tyrol in den Handel gebracht.

Der Süssstoff von Radix Polypodii sei von Desfosses Sarcocolla genannt worden. (S. 175.). Aber es existirt eine Sarcocolla, welche von Penaea mucronata abstammt; von dieser ist im Buche gar nicht die Rede.

Bei Hirschhorn hätte Erwähnung verdient, dass dem käufl. Cornu cervi raspatum häufig geraspelte Knochen beigemengt sind.

Die Darstellung der Magnesia usta (S. 344) durch Glühen der kohlens. Magnesia im Töpferofen ist verwerflich, da dieselbe hierbei zu stark gebrannt wird und auf arsenige Säure nicht mehr einwirkt.

Bei Küchenschelle hätte auch der richtige Name „Kuhschelle" eine Stelle verdient. — Cantharidin ist nach Dragendorff's Untersuchungen saurer Natur (nicht indifferent, wie S. 643 angegeben ist). Druckfehler finden sich nur wenige. S. 477 Z. 24 von oben lies Brosimum anstatt Brosmium.

S. 771 S. 3 von oben lies verschlossenen anstatt verschossenen. Zum Schluss enthält das Werk Gewichtsreductionstabellen, eine Tabelle zur Zurückführung der Grade von Aräometern auf das spec. Gew. von Flüssigkeiten (Beaumé, Beck, Sacharometer von Brix, Alkoholometer von Tralles). Ein sorgfältiges Register macht das ganze Werk so nutzbar wie möglich.

Die Ausstattung des Buches ist eine vortreffliche, das gute, feste, glatte, weisse Papier, der schöne und correcte Druck verdienen Anerkennung. Das Werk ist auch den pharmaceutischen Lesern aufs Wärmste zu empfehlen.

Jena, den 2. April 1870. *H. L.*

C. Gewerbliche Notizen.

Eieralbumin und Blutalbumin

aus der Fabrik des Herrn Edmund Campe in Obrowitz bei Brünn.

Von meinem früheren Zuhörer, dem Herrn Pharmaceut Edmund Campe, jetzigem Fabrikanten von Albuminpräparaten in Obrowitz bei Brünn sind mir mehre dieser Präparate zur Ansicht und Prüfung zugesendet worden. Sämmtlich sind sie fest, schuppig, trocken und luftbeständig.

1) Eieralbumin, hellgelb durchsichtig. Löste sich nach $^3/_4$ Stunden in kaltem destillirten Wasser zu einer farblosen wenig weisslich getrübten, schwach alkalischen Flüssigkeit.

2) Natur-Blut-Albumin I. Gelb, mit Stich ins Bräunliche durchscheinend. Löste sich nach $^3/_4$ Stunden in kaltem Wasser mit Hinterlassung weniger zarter Flöckchen zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit von deutlich alkalischer Reaction.

3) Patent-Albumin aus Blut Ia.

Hellbräunlich, durchscheinend. Löslich zu stark weiss getrübter, kaum alkalisch reagirenden Flüssigkeit (nach $^3/_4$ stündiger Behandlung mit kaltem Wasser gleich den vorigen und den folgenden Proben).

4) Blutalbumin II. (Secunda Sorte).

Durchscheinende, hellbräunliche, ins Röthliche ziehende Schuppen; gab eine röthlichweiss getrübte Lösung mit kaltem Wasser, kaum alkalisch.

5) Blut-Albumin, grün.

Grünlich graue durchscheinende Schuppen, zu trüber kaum alkalisch-reagirender, grünlichweisser Flüssigkeit in kaltem Wasser löslich.

6) Blutalbumin, schwarz, (Tertia).

Schwarze Schuppen, undurchsichtig, zu einer wenig trüben blutrothen alkalisch reagirenden Flüssigkeit in kaltem Wasser löslich.

Die klarste Lösung gab das Naturblutalbumin I, weniger klar, aber farblos war die Lösung des Eieralbumins; alle übrigen zeigten wie angegeben stärkere Trübungen.

Die kaltbereiteten Lösungen aller 6 Proben zeigten beim Erhitzen zum Sieden die kräftigste Gerinnung, besonders stark bei Zusatz von ein wenig Essigsäure und Chlorammonium-Lösung.

Salpetersäure fällte die Lösungen aller 6 Proben sehr stark und zwar die Eieralbuminlösung rein weiss, die Naturblutalbuminlösung gelb, die rothe Blutalbuminlösung braungrau, die übrigen grünlich-röthlichgrau.

Sämmtliche Albuminproben müssen sonach als ausgezeichnete Fabrikate anerkannt werden.

Dem Wunsche des Herrn Campe habe ich desshalb sehr gern entsprochen und das Resultat meiner Prüfung in die Spalten des Archivs aufgenommen, damit das neue Unternehmen desselben schnell bekannt werde.

Jena, den 27. April 1870. *H. Ludwig.*

Dr. D. Dietrich's Herbarium pharmaceuticum.

Im Decemberheft dieses Archivs, Jahrgang 1869, berichtete Herr Dr. Mierzinsky über die Hamburg-Altonaer Ausstellungen und erwähnte (pag. 234) dabei auch die ausgestellt gewesenen Herbarien. „Einer der begünstigten Sammler — sagt Herr Dr. M. — ist Apotheker A. E. Weber in Jena. Die Pflanzen des von demselben ausgestellten Herbarium pharmaceuticum mit etwa 350 Arten und das Herbarium homoeopathicum mit etwa 1[illegible] Arten, sahen so frisch, so elegant und reinlich aus, waren so instructiv eingelegt, wie man selten der Art zu sehen bekömmt. Herr A. E. Weber würde sehr Viele, sogar Jene, welche jahrelang sich mit dem Einlegen von Pflanzen befassen, erfreuen, wenn er sein Practicum im Einsammeln und Einlegen der Pflanzen veröffentlichen möchte."

Die Redaction des Archivs hat die Pflicht hierauf nachträglich folgendes zur Berichtigung zu erwidern:

Der Verfertiger jenes Herbarium pharmaceuticum war nicht Herr A. E. Weber, sondern der, sehr vielen deutschen Apothekern rühmlichst bekannte Privatgelehrte und Botaniker Dr. David Dietrich in Jena. Herr Droguist Weber hat nur den Debit jenes Herbar. pharmaceuticum mit übernommen. Ein Blick auf den Titel des Herbarium, welcher den Namen des Dr. D. führt, hätte Herrn Dr. Mierzinsky seinen alsbald erkennen lassen.

Die Redaction behält sich vor, in der Kürze in einem besondern Artikel auf jene ausgezeichneten, leider nicht prämiirten Herbarien zurückzukommen. Für die Redaction:

Jena, den 2. Mai 1870. Dr. *R. Mirus.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCII. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber die Bildung von Ozon bei lebhafter Verbrennung.

Von Dr. J. Schnauss in Jena.

In Nr. 17 des „Naturforscher" von 1870 finde ich unter obiger Ueberschrift zu meiner Ueberraschung eine Anzahl Versuche des Herrn Löw in New-York (aus dem 3. Heft der Zeitschrift für Chemie 1870 entnommen) mitgetheilt, die, obwohl in anderer Weise angestellt, mich vor länger als 20 Jahren zu demselben Resultate führten. Ich referirte damals über diese Versuche ausführlich an einen Freund des Professors Schönbein, dem auch mir befreundeten Professor Herrn de Kramer in Mailand, führte dieselben auch mehren damals hier befindlichen Chemikern vor. Ich hielt jedoch die erzielten Reactionen nicht für entscheidend genug, um darüber etwas zu veröffentlichen. Gegenwärtig könnten sie aber doch dazu beitragen, das Augenmerk der Chemiker noch wirksamer auf diese Erscheinung zu lenken, wesshalb ich mir erlaube, meine damaligen Versuche nur ganz im Kurzen hier zu erwähnen, denn ich kann nur aus der Erinnerung berichten, da mir mein ausführlicher verfasstes Manuscript hierüber verloren ging. Ich beschränke mich nur auf Thatsachen und Versuche, die Jedermann leicht wiederholen kann.

Durch Zufall machte ich die Beobachtung, dass man beim Rückwärtsziehen der Luft durch eine gewöhnliche Spritzflasche, deren Spitze einige Linien vor eine brennende Spiri-

tuslampe gehalten wird, einen eigenthümlichen ozonähnlichen Geschmack in den Mund bekömmt. Oeffnet man dann die Spritzflasche und riecht hinein, so zeigt sich ein sehr deutlicher und intensiver Ozongeruch. Ferner zeigt der Wasserdunst, welcher sich an kalten glatten Körpern aus einer Spiritus- oder andern Flamme condensirt, einen deutlichen Ozongeruch. Man muss aber bei diesem Versuche, zu dem man am besten eine grössere, polirte, ganz reine Metallmasse oder ein mit kaltem Wasser gefülltes, reines Glasgefäss nimmt, etwas rasch verfahren, indem man den kalten Körper nur einige Augenblicke über die Spitze der Flamme hält, denn sowie ersterer sich nur im geringsten erwärmt, ist der Ozongeruch verflogen. Nimmt man zu dem Versuch eine andere als eine Spiritusflamme, so muss vorausgesetzt werden, dass sich aus derselben keine riechenden Stoffe verflüchtigen. Es gehören immerhin feine Geruchsnerven dazu, um den Ozongeruch deutlich wahrzunehmen. — Ich selbst kam sofort auf denselben Gedanken, den Herr Löw äussert, dass der Sauerstoff der Luft rings um jede Flamme, bevor er sich mit den Bestandtheilen des brennenden Körpers verbindet, momentan in Ozon übergeht. Letzteres wird bekanntlich beim Erwärmen zerstört, die Ozonbildung kann im vorliegenden Falle daher nur in einer gewissen jedoch geringen Entfernung von der Flamme stattfinden.

Um mich genauer von der Gegenwart des Ozons hierbei zu überzeugen, experimentirte ich auf die Weise, dass ich vor die Spitze einer Spritzflasche in gehöriger Entfernung eine brennende Spirituslampe aufstellte, die kurze Röhre der ersteren mit einem Aspirator (einen umgekehrt wirkenden Gasometer) verband und nun die Luft durchsaugen liess. Sowohl die Spritzflasche, als das zwischen ihr und dem Aspirator eingeschaltete Röhrensystem waren nach Bedürfniss mit verschiedenen Lösungen und Körpern gefüllt, um die beim Verbrennen gebildete CO^2 und den Wasserdampf zu absorbiren, damit dieselben nicht etwa die Ozonreaction modificirten. Es musste dabei auch auf die Bildung geringer Spuren saurer Stickstoffoxyde Rücksicht genommen werden, die

bekanntlich leicht über die Gegenwart des Ozons täuschen können. Das Resultat aller dieser ziemlich zahlreichen, auch durch Einschaltung einer Luftpumpe und anderer pneumatischer Vorrichtungen erweiterten Versuche war jedoch, dass in grösserer Entfernung von der Spritzflasche resp. der Spiritusflamme nichts mehr von Ozon zu entdecken war. Nur ein unmittelbar über dem in der Spritzflasche befindlichen Kalkwasser befestigter, mit Jodkaliumkleister getränkter feuchter Papierstreifen zeigte sich stets bald deutlich geröthet.

Herr Löw sagt am genannten Ort über seine Versuche und deren Resultate in Kurzem Folgendes:

„Es schien mir bei näherer Betrachtung, dass überhaupt bei irgend einem Akt der Oxydation, gehe er nun rasch oder langsam vor sich, das aus mehreren Atomen zusammengesetzte Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs erst sich in seine es componirenden Atome (?) auflösen müsste, ehe das Oxydationsproduct sich bilden könne. Da nun diese intermediäre Ozonbildung auch bei den lebhaftesten Verbrennungen vor sich zu gehen hat, so schien es mir von einigem Interesse, zu versuchen, ob in einer Flamme das Ozon sich nicht positiv nachweisen lassen könne. Und in der That gelingt dieser Nachweis auf so leichte Weise, dass Jedermann sich in wenigen Secunden davon überzeugen kann: Man bläst durch eine weite Glasröhre einige Secunden lang einen starken Strom Luft auf eine kurze Flamme eines Bunsen'schen Brenners und hält dem Luftstrom ein geräumiges Becherglas entgegen, das man sofort mit einer Glasplatte bedeckt. Die so erhaltene Atmosphäre besitzt den charakteristischen Ozongeruch in starkem Grade, bläut Guajakpapier und scheidet in kurzer Zeit Jod aus Jodkalium aus.

Die hiermit nachgewiesene Ozonbildung ist dann am bedeutendsten, wenn die Stärke des Luftstromes die Flamme fast bis zum Erlöschen bringt. Mit jeder andern Flamme gelingt der Nachweis ebenfalls, wenn der Luftstrom so regulirt wird, dass keine Dämpfe der sich in der Flamme entwickelnden Oxydationsproducte mit dem Ozon gemischt erhalten werden. Es erhellt aus diesen Versuchen:

1) dass bei jeder lebhaften Verbrennung der Sauerstoff zuerst in Ozon verwandelt wird.

2) dass mehr Ozon gebildet wird, als zur völligen Verbrennung nöthig ist;

3) dass dieser Ueberschuss von Ozon, der unter gewöhnlichen Umständen durch die hohe Temperatur der Flamme zerstört wird, durch einen starken Strom kalter Luft unverändert aus der Flamme weggeführt werden kann." Der „Naturforscher" fügt hinzu:

„Als eine Ozonquelle können nach dieser noch angezweifelten Entdeckung des Herrn Löw die lebhaften Verbrennungsvorgänge nicht betrachtet werden. Sie erzeugen zwar diesen Körper, aber bilden ihn auch gleichzeitig wegen der hohen Wärme in gewöhnlichen Sauerstoff zurück. Hingegen bereichern die langsamen Oxydationen die Atmosphäre mit Ozon, weil hier die niedrige Temperatur keine Rückbildung des Ozons veranlasst."

Ich füge diesem nur noch hinzu, dass nach meiner Ansicht es schwer fallen dürfte, wenn man den Versuch nach Herrn Löw anstellend, durch eine weite Röhre so stark auf eine Gasflamme bläst, dass sie fast auslöscht, eine Vermischung des aufgefangenen Ozons mit unvollkommenen Verbrennungsproducten oder gar unzersetztem Leuchtgas gänzlich zu vermeiden. Es möchte sich daher der von mir angeführte Versuch mit der Spritzflasche mehr empfehlen, indem hierbei zugleich auf einfache Weise das Ozon gewaschen und über der Waschflüssigkeit am Korkpfropfen der Flasche eines der bekannten Reagenzpapiere auf Ozon leicht angebracht werden kann.

Ueber die flüchtigen Säuren des Crotonöls;

von A. Geuther, o. Prof. der Chemie in Jena.*)

Bei der Einwirkung von PCl^5 auf Aethyldiacetsäure $C^6H^{10}O^6$**) entstehen 2 metamere chlorhaltige Säuren

*) Als Separatabdruck aus d. Zeitschrift f. Chemie von Herrn Prof. Geuther erhalten. *H. L.*

**) H = 1, C = 12, O = 16.

$C^4H^5ClO^2$; aus ihnen werden mittelst Natriumamalgams zwei metamere chlorfreie Säuren $C^4H^6O^2$ erhalten, von denen die eine bei gew. Temp. fest und mit der aus Cyanallyl gewonnenen, gemeinhin „Crotonsäure“ genannten Säure identisch, die andere aber flüssig ist. Von letzterer vermuthete ich, dass sie identisch sein möchte mit der nach Schlippe (Ann. Ch. u. Pharm. 1858, Bd. 105. S. 1—36) im Crotonöl vorkommenden, von ihm als Flüssigkeit beschriebenen, mit der Formel $C^4H^6O^2$ (oder $C^8H^6O^4$ der älteren Schreibweise) und mit dem Namen Crotonsäure zuerst belegten Säure. Ich hatte nicht an der Richtigkeit der Angaben Schlippe's gezweifelt, obwohl mir unverständlich blieb, wesshalb Will und Körner die von ihnen aus Cyanallyl des ätherischen Senföls dargestellte zum Crotonöl in gar keiner Beziehung stehende, auch mit ganz anderen Eigenschaften begabte und nur gleichzusammengesetzte Säure ebenfalls „Crotonsäure“ nannten, ohne in ihrer Mittheilung so wenig, als später Bulk anzugeben, ob sie die Angaben Schlippe's für genau oder ungenau halten, ob sie in der Schlippe'schen flüssigen Crotonsäure unreine feste Crotonsäure sehen oder was sonst. Claus ist geneigt, das letztere anzunehmen. Um die von mir aus Aethyldiacetsäure dargestellte Säure $C^4H^6O^2$ mit der Säure Schlippe's vergleichen und überhaupt die mangelhaften Angaben des Letzteren über diese Säure vervollständigen zu können, wurden aus 4 Pfunden Crotonöl die flüchtigen Säuren dargestellt. Die Untersuchung derselben, welche ich nun in Gemeinschaft mit Herrn Dr. O. Frölich ausgeführt habe, hat nun ergeben, dass die Angaben Schlippe's ganz irrig sind: weder eine flüssige Säure von der Zusammensetzung $C^4H^6O^2$ kommt darin vor, noch ist die darin enthaltene Säure Angelicasäure. Die flüssigen flüchtigen Säuren sind vielmehr hauptsächlich: Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, ausserdem in geringer Menge wahrscheinlich Oenanthylsäure und vielleicht höhere Glieder der Oelsäure (etwa von der Pyroterebinsäure an).

Die feste Säure aber, welche Schlippe für Angelicasäure hält, hat zwar die Zusammensetzung derselben = $C^5H^8O^2$ ist aber damit nur metamer, denn sie schmilzt bei 64° (während Angelicasäure bei 45° schmilzt); ihr Siedepunkt liegt bei 201°,1 corr., (der der Angelicasäure bei 190°). Diese Säure, welche ich Tiglinsäure nenne, macht mehr als den 3. Theil der flüchtigen Säuren aus. Tiglinsaurer Baryt ist im Wasser leicht löslich und kryst. in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, welche sich zu Krusten vereinigen und hat die Zusammensetzung $C^5H^7B^1aO^2 + 5H^2O$; ihr Silbersalz ist krystallinisch weiss, in Wasser sehr schwer löslich, lichtbeständig; ihr aromatischer Aether $C^5H^7(C^2H^5)O^2$ siedet bei 156°. Die Tiglinsäure ist mit der von Frankland und Duppa dargestellten „Methylcrotonsäure“ jedenfalls nahe verwandt, wenn nicht gar damit identisch.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass die Säuren von der Formel $C^4H^6O^2$ im Crotonöl nicht vorkommen, ja zu ihm in gar keiner Beziehung stehen und dass sie nur durch einen Irrthum damit in Verbindung gebracht wurden. Es würde danach aber ohne allen Sinn sein, wollte man den Namen „Crotonsäure“ für eine derselbe beibehalten.

Ich bezeichne nun die zuerst von mir aus Aethyldiacetsäure dargestellte, bei 59°,5 schmelzende und bei 194°,8 siedende Säure $C^4H^5ClO^2$, deren Salze Dr. Fröhlich bereits als „monochlorcrotonsaure Salze“ (in Jena'ischer Zeitschr. Bd. V, S. 82) beschrieben hat, mit dem Namen Monochlorquartenylsäure und die daraus durch Natriumamalgam hervorgehende, bis jetzt noch nicht auf andere Weise erhaltene, bei 15° C. noch flüssige und bei 171°,9 siedende Säure $C^4H^6O^2$ mit dem Namen Quartenylsäure. (Die von Stacewicz später aus Chloressigsäure, Chloraceten und Silber erhaltene flüssige Säure $C^4H^6O^2$, ein dickflüssiges, bei 127° siedendes Oel kann mit der Quartenylsäure nicht identisch sein). Die mit Quartenylsäure metamere, zuerst aus den Cyanallyl dargestellte, bis jetzt gewöhn-

lich Crotonsäure genannte Säure schlage ich vor als Tetracrylsäure zu bezeichnen.

Die von mir aus Aethyldiacetsäure erhaltene 2. chlorhaltige Säure $C^4H^5ClO^2$, welche bei 94° schmilzt, zwischen 206—210° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei der Behandlung mit Natriumamalgam die bei 72° schmelzende Säure $C^4H^6O^2$ liefert, würde die Monochlortetracrylsäure und das von Kékulé erwiesene „Crotonaldehyd" als Tetracrylaldehyd zu bezeichnen sein.

Jena, den 6. Dec. 1869.

Ueber das Rhinanthin;

von Prof. Dr. Hermann Ludwig in Jena.

Im October-Novemberheft 1868 des Archivs d. Pharm. habe ich eine vorläufige Notiz über diesen Stoff, einen das damit verunreinigte Roggenbrod violettfärbenden Bestandtheil der Samen des Ackerhahnenkamms (Alectorolophus hirsutus Reichenbach) gegeben. Die seitdem in meinem Laboratorium mit demselben und über dessen chemische Zusammensetzung angestellten Untersuchungen sind der Gegenstand der nachfolgenden Zeilen.

Im März 1868 erhielt ich durch Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Ried hier eine Portion violettschwarzen Roggenbrodes und eine Probe Unkrautsamen enthaltenden Roggens zur Ermittelung der Ursache jener verdächtigen Färbung des Brodes. Ein Gutsbesitzer aus Neuhof bei Weida hatte Brod und Roggen am 6. März dess. Jahres mit dem Bemerken an ihn eingesendet, „es sei in einer gegen ihn anhängigen Klagesache erforderlich, dass er beweise, ob das beiliegende Stückchen Brod der Gesundheit nachtheilige Stoffe und ob das beifolgende Pröbchen Getreide schädliche Beimengungen enthalte oder nicht."

Das Brod war ziemlich hart, porös, von rothbrauner ins Violettschwarze ziehender Farbe, auf dem Bruche gummiartig glänzend; abgesehen von der verdächtigen Färbung war

sonst nichts Auffälliges an demselben wahrzunehmen. Es schmeckte fade, etwas süsslich.

Eine Portion des Brodes wurde mit Wasser und ein wenig Salzsäure destillirt; es konnte im Destillate keine Blausäure aufgefunden werden.

Der Retortenrückstand wurde mit starker Salzsäure destillirt; im Destillate war weder arsenige Säure noch Antimonoxyd aufzufinden.

Der Rückstand von diesen Destillationen wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt; der erhaltene saure Auszug gab weder mit Schwefelwasserstoffgas, noch mit Schwefelammonium Andeutungen der Anwesenheit giftiger Metalle.

1 Grm. des Brodes wurde verbrannt und die hinterbleibende geringe Menge Asche erst mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgezogen. Der wässrige Auszug gab weder mit Schwefelammonium, noch mit Ammoniak, weder mit verdünnter Schwefelsäure, noch mit Chlorbaryum eine Fällung, mit AgO,NO^5 hingegen einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber.

Die salzsaure Lösung gab mit Schwefelammonium geringe grünliche, mit gelbem Blutlaugensalz geringe blaue Färbung; mit Ammoniak entstand eine sehr geringe Fällung und mit oxals. Ammoniak nebst essigs. Natron ein geringer Niederschlag. Es waren mithin ausser Kalk, kleinen Mengen von phosphors. Salzen nebst Spuren von Eisen, und etwas Chlornatrium keine weiteren anorganischen Bestandtheile nachzuweisen.

Eine Probe des Brodes mit Kalilauge behandelt, entwickelte nur einen schwachen Seifengeruch. Mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischter Weingeist, mit dem gepulverten Brode gekocht, gab filtrirt einen blaugefärbten ins Grünliche ziehenden Auszug, dessen Farbe durch Chlorwasser rasch zerstört wurde. Aether zog nur sehr geringe Mengen fettiger Substanz aus einer Portion des Brodes. Um nun die Natur des blaufärbenden Bestandtheiles zu enträthseln, wurde

zuerst der verdächtige Roggen einer sorgfältigen Auslese der beigemengten Unkrautsamen etc. unterworfen.

Seine Menge betrug 225,230 Grm.; die demselben beigemengten fremden Samen etc. wogen 5,433 Grm. Auf 100 Gewichtstheile berechnet wurden erhalten:

97,295 Gew. Th. Roggenkörner,
0,062 „ „ Weizenkörner,
0,231 „ „ Gerstenkörner,
1,415 „ „ Samen von Alectorolophus hirsutus Rchb. (Rhinanthus buccalis Wallroth, Regensburger botanische Zeitung 1842, Nr. 32; Bogenhard's Flora von Jena 1850, S. 303; von den hiesigen Landwirthen und Müllern Glitscher genannt);
0,202 Gew. Th. Raden (Samen von Agrostemma Githago);
0,114 „ „ Kleber (Samen von Galium Aparine);
0,235 „ „ Wickensamen (Vicia sativa);
0,096 „ „ kleinere wickenähnliche dunklere Samen;
0,082 „ „ „ „ hellere „
0,009 „ „ Samen von Eryngium campestre und Polygonum;
0,220 „ „ Strohige Theile, Erdklümpchen u. Steinchen;
0,039 „ „ Mäusekoth.
100,000 Gew. Th.

Die Aufmerksamkeit musste sich auf die Samen von Alectorolophus lenken, da diese die Hauptmenge der Verunreinigung bildeten. Ihr Gesammtgewicht = 3,186 Grm. Als eine Probe derselben zerrieben und mit Weingeist unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wurde, resultirte ein grünlichblauer Auszug, ganz ähnlich demjenigen, welcher in gleicher Weise aus dem verdächtigen Brode erhalten wurde. Es musste also zu dem Brode ein Mehl genommen worden sein, welches Glitschermehl beigemengt enthielt. Unter den Steinchen fanden sich Kieselschiefer- und Thonschiefer-Bruchstückchen, die erdigen Theilchen waren lehmig und enthielten feinen Quarzsand (lauter unverdächtige Dinge).

Ein Theil des ausgelesenen Roggens wurde mit salzsäurehaltigem Wasser abgewaschen und die saure Waschflüssigkeit mit HS und H⁴NS behandelt; es zeigte sich dabei nichts Verdächtiges.

Nur die Raden (Samen von Agrostemma Githago) gehören noch zu den unwillkommenen Beimengungen des Roggens: aber ihre Menge war zu unbedeutend, als dass sie hier in Betracht kommen konnten. Keiner der übrigen Samen gab mit schwefelsäurehaltigem Weingeist gekocht an diesen einen blauen Farbstoff ab, namentlich nicht die Raden; eben so wenig die Roggenkörner selbst; durch die Einwirkung des sauren Weingeist röthete sich aber das Gewebe der Oberhaut der Roggenkörner. Nach Eduard Reich (Nahrungs- und Genussmittelkunde 1861. II. Band. II. Abth. S. 97—98) bestehen die Verunreinigungen des Brodes in Mutterkorn, Taumellolch etc. Wurde das Mehl von brandigem Getreide benutzt, so ist das Brod von schlechtem Geschmack, zäher Beschaffenheit und von bläulicher Farbe. Mutterkornhaltiges Brod ist fleckig, violettgefärbt, schmeckt schlecht und riecht widerlich.

Die Samen des Ackerklee's (Trifolium arvense L.) ertheilen dem Brode blutrothe Farbe, machen es aber in keinerlei Weise schädlich. Acker-Wachtelweizen (Melampyrum arvense L.) ertheilt dem Brode röthliche, bläuliche, bis schwarze Farbe und bitterlichen Geschmack. Mit Essig gekocht verändert es die Farbe sogleich in rosenroth oder röthlich violett. Solches Brod ist unschädlich.

Die Roggentrespe (Bromus secalinus L.)*) sonst unschädlich, soll schwarze Farbe des Brodes bewirken und dasselbe schwerverdaulich machen.

Die Samen des rauhharigen Hahnekamms (Rhinanthus Alectorolophus) machen nach E. Reich das Brod feucht, klebrig, ertheilen ihm ekelhaft-süsslichen Geschmack

---

*) Vom Volke „Zedel" genannt, wegen der zottlich herabhängenden reifen Aehrchen; unter dem Roggen im Saalthale häufiger, als anderwärts; verdirbt das Mehl. (*Langethal*).

und schwarzblaue Farbe; solches Brod ist jedoch keineswegs schädlich, geschweige denn giftig.

Anders verhalte es sich mit der Kornrade (Agrostemmma Githago L.); komme sie im Brode vor, so werde dieses bläulich, von scharfem und bitteren Geschmack und erlange gesundheitsnachtheilige, wenn auch nicht geradezu giftige Eigenschaften.

Schon Hieronymus Bock erwähnt in seinem Kreutterbuch (Strassburg 1572, S. 219) des „Kühweissen," der das Brod blauschwarz mache (unseres Melampyrum arvense): „Obgemelter brauner Samen, wa er under dem Weyssen, Speltzen oder Dinckelkern vermischet würt, wie offt im Westerich geschieht, würt das brot so darauss gebachen ist, gantz braunrot, gleich wie auch etlich brot blawschwartz würt, so aus etlichem Weyssen gebachen ist."

H. B. Rupp (Flora Jenensis, edit. Halleri 1745, pag. 240) sagt von Crista galli: floret in pascuis et pratis, saepe etiam inter segetes, ubi pariter agricolis odiosa est, quia farinam caeruleo colore inficere creditur; germanice „Glitsch."

Langethal (Gewächse des nördlichen Deutschlands, Jena 1843, S. 201) führt an, der Same von Alectorolophus hirsutus All.*) besitze schwach narkotische Eigenschaften und diene zur Tödtung der Insecten; oft verunreinige er das Brodmehl, scheine jedoch auf den menschlichen Körper keinen merklichen Einfluss zu äussern. Auch Rochleder (Phytochemie 1854, S. 163) erwähnt, dass die Samen von Rhinanthus major Ehrh. zum Tödten von Ungeziefer gebraucht werden.

Die Flora von Thüringen von Schlechtendal und Schenk sagt über das Ackerklapperkraut (Rhinanthus hirsutus Lam.), es werde mit dem Getreide zugleich eingeerndet, seine Samen verunreinigten die Roggen- und Weizenernte, geben dem Mehl eine in das Violette spielende

*) (Rhinanthus Reichenbachii Drej. mit ungeflügeltem Samen, vom Volke „die Klepper" genannt).

Farbe und dem Gebäck einen bitterlichen Geschmack. Jedenfalls sei der Genuss dieser Samen nicht zuträglich, wenngleich die Wirkung gewöhnlich nicht bemerkt werde, denn eine Abkochung der Samen tödte Insecten.

D. M. B. Gaspard in seiner Abhandlung über den Wachtelweizen, la Rougette, Melampyrum arvense L. (Annalen der Pharmacie. Bd. II, 1832, S. 108—121) führt als allgemeine Resultate seiner Untersuchungen folgende an:

1) Die Samen von Melampyrum und Rhinanthus enthalten die violette Farbe, womit sie das Brod tingiren, nicht von Natur. Diese Farbe entwickelt sich nur künstlich darin, ungefähr wie der Indig durch Hülfe a) der Gährung oder des Sauerteigs, b) des Backens oder eines Hitzgrades, der stärker ist als der des kochenden Wassers; dieses letzte entwickelt nur eine blaue, nicht aber eine violette Farbe.

2) Diese zufällige färbende Materie hängt von dem „käseartigen“ Stoffe ab, den diese Samen reichlich besitzen; oder sie ist diese Substanz selbst, modificirt durch die Gährung.

3) Die von dem Wachtelweizen erzeugte Farbe fixirt sich in dem Brode von fast allen Cerealien, doch stärker in dem einen als in dem anderen.

4) Die Färbung ist um so stärker, je frischer der Same.

5) Das so gefärbte Brod hat keinen bemerkbaren Nachtheil für die Gesundheit.

6) Es ist bis jetzt kein unschuldiges Mittel bekannt, das jene Färbung verhindert.

7) Diese Farbe ist sehr ausdehnbar (diffusible), indem einige Grane Melampyrum zureichen, viel Brod zu färben. —

In dem von mir abgegebenen Gutachten konnte ich sonach behaupten, dass das vorliegende Brod und der Unkrautsamen haltende Roggen keine geradezu giftigen Substanzen enthielt, dass vielmehr die Färbung von den beigemengten Samen des Ackerhahnenkamms herrühre; solches Brod sei aber eben wegen seiner auffälligen violettschwarzen Färbung ein widerliches Nahrungsmittel.

In Folge der mitgetheilten Untersuchung bemühte ich mich, das Chromogen der Hahnenkammsamen zu isoliren, was mir auch gelungen ist.

Im Betreff der Samen von Alectorolophus hirsutus Allioni et Reichenbachii ist hervorzuheben, was Bogenhard (Taschenbuch der Flora von Jena S. 303) angiebt, sie sind immer flügellos, während Alectorolophus minor und A. major flügelrandige Samen besitzen. Eine erste Portion von Samen erhielt ich durch den Aufseher des hiesigen Prinzessgartens, Herrn Springer. Da diese Probe noch mit allerlei anderen Unkrautsamen gemischt war, so bedurfte es eines langwierigen Auslesens, um nur ein Paar Unzen reine Samen zu erhalten.

Herr Rudolph Arper (Brauer und Ziegler) aus Lobeda brachte mir am 7. Juli 1868 einige Pfunde Glitscher, den er durch die Tauben hatte reinigen lassen. Diese picken aus dem Gemenge von Roggen und Hahnekammsamen nur die Roggenkörner aus und lassen den Glitscher zurück.

Die Samen sind schwerzerreiblich, ungemein ölig. (Sie enthalten gegen 8 Proc. fettes Oel, von grünlicher Farbe, flüssig bleibend, von leinöl- und fischthranartigem Geruch). 28,8 Grm. Samen wurden zerrieben und mit starkem Weingeist kochend ausgezogen. Der Auszug erschien schwach gelblichgrün. Beim Abdampfen desselben im Wasserbade blieb ein Gemenge von ranzig riechendem fetten Oel und schiefergrauer, ins Bläuliche und Grünliche schillernder Extractlösung. Nach Entfernung des Oeles durch Aether, blieb eine trübe Flüssigkeit, aus welcher durch Filtration eine schleimige bläulichgraue Substanz entfernt wurde. Die wässrige Auflösung färbte sich beim Abdampfen im Wasserbade bläulichgrün. Als eine Probe der wässrigen Lösung nach Zusatz von Weingeist und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurde, nahm sie eine grünlichblaue bis bläulichgrüne, darauf schmutzigviolette, endlich fast schwarze Färbung an. Eine Probe der wässrigen Lösung mit Salzsäure vermischt erhitzt, wurde rasch geschwärzt und in der

Lösung war Zucker nachweisbar. Die abgeschiedenen schwarzen Flocken lösten sich nicht in Natronlauge. Essigsäure konnte mit der wässrigen Lösung erhitzt werden ohne eine Verdunklung der Farbe zu verursachen.

Die zum Syrup eingedampfte wässrige Lösung gab beim Stehen sternförmig gruppirte Prismen von schwachbitterem, süsslich ekelhaften Geschmack. Die noch braun gefärbte Masse des Rhinanthins nebst den anhängenden extractiven Theilen wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und die jetzt bräunlich gefärbte Lösung verdunsten gelassen. (Dabei blieb eine beinahe schwarze Masse ungelöst zurück, welche unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigte). Die erhaltenen Rhinanthinkrystalle wurden durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Rhinanthin zeigt bei 300facher Linearvergrösserung lange farblose rhombische Prismen, dem unbewaffneten Auge erscheint es in farblosen sternförmig gruppirten seidenglänzenden Nadeln. Es schmeckt bitterlichsüss. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und auch im Weingeist.

Die völlig farblose Lösung in kaltem Wasser verändert weder das blaue, noch das durch sehr verdünnte Säure geröthete Lackmuspapier, auch nicht das gelbe Curcumapapier.

Mit Ammoniak versetzt, färbt sich die vorher farblose Lösung sehr schwach gelblich, auch beim Erhitzen nicht stärker. Mit Natronlauge gekocht färbt sich die Lösung nur hellgelb; damit eingetrocknet und geglüht, schwärzt sich die Masse und liefert aromatische Zersetzungsproducte unter denen sich kein Ammoniak findet.

Die wässrige Rhinanthinlösung giebt weder mit Eisenvitriol noch mit Eisenchlorid eine Reaction (weder grüne noch blaue Färbung, noch weniger violett).

Bleiessig bewirkt in der wässrigen Lösung des Rhinanthins keine Fällung; auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Erst nach einigem Stehen scheiden sich aus der ammoniakalischen bleihaltigen Flüssigkeit weisse Flocken ab.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch die ammoniakhaltige Rhinanthinlösung kalt nicht reducirt; erst beim Abdampfen der Mischung zum Trocknen überzieht sich die Porzellanschale mit einem Silberspiegel. Chlorwasser und unterchlorigsaures Natron bewirken keine sichtbaren Veränderungen in der Rhinanthinlösung. Mit Hefe und Wasser über Quecksilber (Mitte Mai) bei gewöhnl. Temperatur mehre Tage stehen gelassen, zeigte sich weder Färbung des Gemisches noch Kohlensäureentwickelung.

In wässriger Lösung a) kalt mit Salpetersäure versetzt färbt sich die Lösung nach einigen Minuten tief braun; b) mit verdünnter Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen ebenfalls tiefbraune Färbung; c) desgl. mit verdünnter erwärmter Salzsäure.

Bei der Erwärmung mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt sich in Momente, wo die Färbung eintritt, ein aromatischer Geruch, der an den Geruch einer frisch gefüllten Getreidescheuer erinnert.

Rhinanthin in Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure vermischt und erwärmt, zerlegt sich unter grünblauer bis blaugrüner Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung ist so intensiv, dass die Lösung undurchsichtig wird und fast schwarz erscheint. Mit Weingeist verdünnt erkennt man wieder die blaugrüne Färbung.

In wässriger Lösung mit Salzsäure gekocht, scheiden sich braunschwarze Flocken ab; die davon abfiltrirte Lösung ist schwach bräunlich und giebt mit CuO, SO^3 und Natronlauge gekocht reichliche Abscheidung von orangefarbenen Kupferoxydul.

Eine wässrige Lösung des Rhinanthins, mit CuO, SO^3 und Natronlauge längere Zeit gekocht, zeigt keine Reduction von Cu^2O. Conc. Schwefelsäure schwärzt das Rhinanthin schon in der Kälte; beim Mischen damit entsteht eine braune Lösung, die auf Zusatz von Wasser heller braun (nicht blau, nicht grün) wird, ebenso nach Weingeistzusatz.

Zur Gewinnung des nöthigen Materials für weitere Untersuchung wurden 1380 Grm. zerstossener Hahnenkamm-

samen in einer zinnernen Destillirblase mit 90 proc. Weingeist übergossen, damit $1\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt, der Inhalt der Blase dann heiss colirt. Der auf dem Colatorium bleibende Rückstand wurde noch einigemale in gleicher Weise mit ebenso starkem Weingeist heiss ausgezogen, die vereinigten weingeist. Auszüge nach dem Absetzen filtrirt und von dem Filtrate durch Destillation aus dem Wasserbade der Weingeist abgezogen. Der extractähnliche Destillationsrückstand war von einer Schicht grünen fetten Oeles bedeckt. Das Extract wurde in destillirtem Wasser gelöst und durch Filtration durch ein genässtes Filter die Lösung von dem fetten Oele befreit.

(Zur Gewinnung des fetten Oeles wurde das Filter mit Aether ausgezogen und vom Auszug der Aether abdestillirt; das Oel hinterblieb. Es zeigte dunkelgrüne Farbe und eigenthümlichen Geruch, der von meinem Assistenten H. Levin Enders, welcher diese Darstellung des Rhinanthins auf sich genommen, mit dem des ranzigen Baumöles verglichen wurde).

Die vom Oel getrennte wässrige Lösung wurde im Wasserbade zur dicken Syrupsconsistenz verdampft, die Masse mit einem grossen Ueberschuss von Weingeist vermischt und filtrirt. Bei dem Abdampfen der Lösung hatte sich eine ziemlich bedeutende Menge einer schwarzen pulvrigen Substanz abgeschieden, welche nun auf dem Filter zurückblieb.

Nachdem vom Filtrate der Weingeist abdestillirt worden war, wurde der Rückstand zur dicken Syrupsconsistenz verdampft und zur Krystallisation hingestellt. Beim Erkalten bildeten sich zwar Krystalle, aber in geringer Menge und noch sehr braun gefärbt. Die ganze Masse wurde desshalb abermals in starkem Weingeist gelöst und Aether zur Lösung gefügt.

Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen, dann absetzen lassen. Sie trennte sich in zwei Schichten, deren obere weniger gefärbt erschien. Diese wurde abgegossen, die untere Schicht mit Aetherweingeist nachgewaschen, von den vereinigten Flüssigkeiten der

Aetherweingeist abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade concentrirt.

Beim Erkalten schied sich jetzt eine grössere Menge von Krystallen des Rhinanthins aus, die jedoch immer noch braun gefärbt blieben.

Die durch Aether aus der weingeistigen Lösung gefällte braune syrupartige Flüssigkeit enthielt eine grosse Menge von Zucker, wohl theilweise entstanden durch Zerlegung einen Theiles Rhinanthin in den oben erwähnten schwarzen Körper und in Zucker.

Die weitere Reinigung dieses Rhinanthins und die Elementaranalyse desselben führte Herr Assistent Heinrich Höhn aus.

Der reinere Theil a des rohen Rhinanthins wurde in Weingeist von 80 Vol. Proc. gelöst, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt, mit frisch geglühter, mit Wasser ausgewaschener Knochenkohle digerirt, der Weingeist abdestillirt und die Flüssigkeit über conc. Schwefelsäure unter einer Glasglocke zum Krystallisiren hingestellt. Die gewonnenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung mit Aether versetzt, die ätherischalkoholische Lösung des Rhinanthins von dem in geringer Menge ausgeschiedenen Zucker abgegossen, der Aether-Alkohol abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Weingeist mehremale umkrystallisirt.

Der unreinere Theil b wurde in Wasser gelöst, von dem schwarzbraunen, flockigen, stickstoffhaltigen Rückstande abfiltrirt, mit feingeriebener Bleiglätte zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist von 80 Vol. Proc. ausgekocht, das Filtrat mit Knochenkohle wie a behandelt und nachdem der Weingeist abdestillirt worden, über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Weingeist gewaschen und mehremale umkrystallisirt.

Die aus a und b erhaltenen Krystalle wurden nun vereinigt in weingeistiger Lösung noch einmal mit Knochenkohle behandelt und nach dem Abdestilliren des Weingeists wieder

über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Durch Trennen von der Mutterlauge und Auswaschen mit wenig verdünntem Weingeist wurden sie rein erhalten.

Die Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen wurden vereinigt, zur Entfernung des Zuckers mit Aetheralkohol behandelt, wobei sich jedoch nur Spuren von Zucker noch ausschieden, hierauf nach Abdestilliren des Aetheralkohols mit Knochenkohle entfärbt und wie oben angegeben zur Krystallisation gebracht.

Wasserbestimmung.

I. 0,500 Grm. des farblosen krystallisirten lufttrocknen Rhinanthins verloren bei 100° Cels. getrocknet 0,056 Grm. = 11,2 Proc. Wasser.

II. 0,325 Grm. desselben Rhinanthins verloren beim Trocknen bei 100° Cels. 0,0325 Grm. = 10,0 Proc. HO.

III. 0,305 Grm. verloren bei 100° C. 0,033 Grm. = 10,82 Proc. Wasser.

Das Mittel der 3 Versuche ist 10,7 Proc. Wasser.

Zusammensetzung des Rhinanthins.

I. 0,2905 Grm. bei 100° C. getrockneten Rhinanthins gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,469 Grm. CO^2 und 0,200 Grm. Wasser; daraus ergeben sich 0,128 Grm. C und 0,0222 Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \left.\begin{array}{l} C = 44{,}06 : 6 = 7{,}35 = 1{,}22 = C^{24} \\ H = 7{,}64 : 1 = 7{,}64 = 1{,}26 = H^{25} \\ O = \underline{48{,}30} : 8 = 6{,}04 = 1{,}00 = O^{20} \end{array}\right\} = C^{24}H^{25}O^{20}. \\ 100{,}00. \end{array}$$

II. 0,316 Grm. bei 100° C. getrockneten Rhinanthins gaben bei der Verbrennung 0,534 Grm. CO^2 = 0,1454 Grm. C und 0,229 Grm. HO = 0,02544 Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \left.\begin{array}{l} C = 46{,}01 : 6 = 7{,}67 = 1{,}33 = C^{54} \\ H = 8{,}05 : 1 = 8{,}05 = 1{,}45 = H^{58} \\ O = \underline{45{,}94} : 8 = 5{,}74 = 1{,}00 = O^{40} \end{array}\right\} = C^{54}H^{58}O^{40}. \\ 100{,}00. \end{array}$$

III. 0,272 Grm. bei 100° C. getrocknetes Rhinanthin gab bei der Verbrennung 0,478 Grm. CO^2 = 0,1304 Grm. C und 0,1855 Grm. HO = 0,0206 Grm. H oder in Procenten:

gefunden					
C = 47,94	: 6 = 7,99	= 1,437	= 58		
H = 7,57	: 1 = 7,57	= 1,361	= 52	= $C^{58}H^{52}O^{40}$.	
O = 44,49	: 8 = 5,56	= 1,000	= 40		
100,00.					

Die III. Analyse ist als die genaueste zu bezeichnen.

Rhinanthin berechnet		
C^{58}	= 348	= 48,33
H^{52}	= 52	= 7,22
O^{40}	= 320	= 44,45
	720	100,00.

Die Analyse I, stimmt dann mit der Formel $C^{58}H^{52}O^{40} + 6\,HO$ und Analyse II mit der Form. $C^{58}H^{52}O^{40} + 4\,HO$ (annähernd).

Spaltung des Rhinanthins.

I. 1,63 Grm. weniger reines Rhinanthin (von den Mutterlaugen) wurde in einer Retorte im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich schon bei gelindem Erwärmen gelbbraun und nach kurzer Zeit schied sich eine beträchtliche Menge schwarzbrauner Flocken aus. Die überdestillirte Flüssigkeit besass einen eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden, zugleich aldehydartigen Geruch, doch konnte durch Ausschütteln derselben mit Aether und vorsichtiges Verdunsten desselben nichts Aetherischöliges erhalten werden.

Das schwarzbraune Spaltungsproduct wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Seine Menge = 0,226 Grm. = 13,9 Proc. vom angewandten Rhinanthin.

Aus dem Filtrate wurde die Salzsäure durch Abdampfen über frischgefälltes kohlens. Bleioxyd und Auskochen des Abdampfrückstandes mit Weingeist entfernt. Die mit Knochenkohle behandelte Flüssigkeit hinterliess nun nach dem Eindunsten einen hellgelben, süsslich und hintennach ganz schwach

bitterlich schmeckenden Syrup, der aber auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure und wiederholtem Auflösen und Verdunstenlassen nichts Krystallinisches ergab. Mit Wasser und Hefe über Quecksilber stehen gelassen, entwickelte eine Probe desselben rasch und reichlich Kohlensäure durch Gährung; auch reducirte eine andere Probe deutlich das Cu^2O^2 zu Cu^2O; es lag also jedenfalls ein durch Spaltung des Rhinanthins erhaltener Zucker vor

II. Ein mit 1,5 Grm. lufttrocknen reinen krystallisirten Rhinanthin angestellter Spaltungsversuch ergab, auf gleiche Weise ausgeführt, unter denselben Erscheinungen 0,400 Grm. des braunen Spaltungsproductes (bei 100° C. getrocknet); also diesmal 26,7 Proc. des angewandten lufttrockenen Rhinanthins, oder 30,0 Proc. des wasserfreien Rhinanthins.

Die Menge des dabei erhaltenen Zucker's betrug bei 110° C. getrocknet 0,945 Grm. = 63,0 Proc.

Die Lösung desselben drehte in einer 200 MM. langen Röhre die Polarisationsebene um 3°,5 nach Rechts, woraus das Molecular-Rolationsvermögen desselben sich berechnet zu $[\alpha]j = +50^0$.

0,448 Grm. des bei 100° C. getrockneten Zuckers gaben bei der Verbrennung 0,511 Grm. CO^2 = 0,139 Grm. C und 0,332 Grm. HO = 0,0369 Grm. H oder in Procenten:

gefunden				berechnet
C = 31,03 : 6	= 5,17	= 1,00	= 12 C	30,78 Proc.
H = 8,23 : 1	= 8,23	= 1,59	= 18 H	7,70 „
O = 60,74 : 8	= 7,60	= 1,47	= 18 O	61,52 „
100,00.				100,00 Proc.

Mit 0,507 Grm. (bei 110° C. getrocknet) des durch die Spaltung erhaltenen Zuckers, (der nach längerem Stehen als dünner Syrup auch noch kleine Mengen von Krystallen ausgeschieden hatte, die die Krystallgestalt des Traubenzuckers zeigten) wurde im Kohlensäureapparate ein Gährungsversuch mit Hefe angestellt. Der Gewichtsverlust CO^2 betrug dabei nur 0,135 Grm. = 26,81 Procent. Das Destillat von der gegohrenen Flüssigkeit zeigte bei Prüfung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wie mit essigs. Natron und

conc. HO, SO^3 deutlich die Reactionen des Aethylalkohols (Reduction d. Cr^2O^6 zu Cr^2O^3, Bildung von Aldehyd und Essigäther).

Analyse des braunen Spaltungsproductes des Rhinanthins des Rhinanthogenins.

I. 0,277 Grm. bei 100° C. getrocketen Rhinanthogenins gaben bei der Verbrennung 0,6065 Grm. CO^2 = 0,1654 Grm. C und 0,1525 Grm. HO = 0,01694 Grm. H oder in Procenten:

gefunden

$$\left.\begin{array}{l} C = 59{,}71 : 6 = 9{,}95 = 2{,}33 = 12 \text{ oder } 14\ C \\ H = 6{,}11 : 1 = 6{,}11 = 1{,}43 = 7 \quad \text{„} \quad 8\ H \\ O = 34{,}18 : 8 = 4{,}27 = 1{,}00 = 5 \quad \text{„} \quad 6\ O \end{array}\right\} = C^{14}H^{8}O^{6}$$

100,00.

II. 0,103 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung 0,2665 Grm. CO^2 = 0,0727 Grm. C und 0,065 Grm. HO = 0,00722 Grm. H oder in Procenten:

gefunden	berechnet
$C = 70{,}58 : 6 = 11{,}76 = 4{,}2 = C^{34}$	70,83
$H = 7{,}01 : 1 = 7{,}01 = 2{,}5 = H^{20}$	6,95
$O = 22{,}41 : 8 = 2{,}80 = 1{,}0 = O^{8}$	22,22
100,00.	100,00.

Nimmt man bis auf Weiteres die letztere Formel als die des Rhinanthogenins an, so wäre dasselbe homolog mit den Catechuretin $C^{24}H^{10}O^{8}$; Rhinanthogenin = $C^{24}H^{10}O^{8} + C^{10}H^{10} = C^{34}H^{20}O^{8}$.

Die Zersetzung des Rhinanthins in Rhinanthogenin und Zucker fände dann nach der Gleichung statt:

$$C^{58}H^{52}O^{40} + 4HO = 2C^{12}H^{18}O^{18} + C^{34}H^{20}O^{8}.$$

Nach der Rechnung müsste man durch Spaltung des Rhinanthins 40 Proc. Rhinanthogenin erhalten; der Versuch Nr. 2 ergab jedoch nur 30 Proc. desselben.

Die bei 100° C. weggehenden 10,69 Proc. Wasser entsprechen in der Formel des Rhinanthins 9 Aeq. HO, oder unter der Annahme, dass etwas hygroskopisches Wasser eingemengt sei, nur 8 HO, also $C^{58}H^{52}O^{40} + 8\,HO$, welches

9,1 Proc. Wasser verlangt. Die Spaltung des Rhinanthins durch verdünnte Salzsäure erfolgt auch schon in der Kälte vollständig.

Von dem braunen Spaltungsproducte des Rhinanthins, dem Rhinanthogenin wurde eine Probe im Silbertiegel mit Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, um zu sehen, ob etwa Protocatechusäure oder etwas Aehnliches daraus erhalten werden könnte. Beim Auflösen und Ansäuern der alkalischen Schmelze schieden sich nur Spuren gelblichbrauner Flocken aus. Als die Flüssigkeit hierauf mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterblieb beim Verdunsten des Aetherauszugs nur eine sehr geringe Menge bräunlicher Substanz von schwachsaurer Reaction, welche jedoch keine der Reactionen der Protocatechusäure zeigte, sondern das Eisenchlorid nur schwach violett färbte.

Seit dem vorläufigen Abschluss dieser Untersuchungen, (die noch manche Frage unbeantwortet lassen, so die Beziehungen des schwarzbraunen Spaltungsproductes des Rhinanthins durch wässrige Salzsäure zu dem intensivblauen vergänglichen Spaltungsproducte durch HCl- oder SO^3 haltigen Weingeist, die Veränderung des Rhinanthins durch die Bestandtheile des Mehles beim Backprocess etc.) ist mir abermals ein Mehl zur Untersuchung vorgelegt worden, welches deutlich die Reaction auf beigemengtes Mehl von Rhinanthussamen gab. Das fragliche Roggenmehl wurde mir am 14. October 1869 von der Frau Venus aus Jena im Auftrage des Herrn Dr. Seydel überbracht; das daraus gebackene Brod lag mir nicht vor, es sollte aber ebenfalls blauviolette Farbe besessen haben. Das Mehl selbst sah gelblichgrauweiss aus und gab mit reinem Weingeist von 86 Vol. Proc. ausgekocht ein gelbliches Filtrat, das mit wenig HCl versetzt, beim Erhitzen alsbald eine rein blaue Farbe annahm. —

Wir besitzen an dem Rhinanthin einen farblosen krystallisirbaren Stoff, der alle Eigenschaften eines ächten Extractivstoffes in sich vereinigt, namentlich die von Vauquelin für diese von ihm zuerst aufgestellte Classe von

Pflanzensubstanzen hervorgehobene charakteristische rasche Färbung unter dem Einflusse der Luft zeigt.

Der Fluch der Verächtlichkeit lastete bis heute schwer auf diesen Stoffen, da alles das, was braun und schmierig zurückblieb, wenn ein Pflanzentheil der Analyse unterworfen worden, mit dem Namen Extractivstoff belegt werden durfte. Wir sehen beim Rhinanthin, wie beim Catechin aus der farblosen Substanz plötzlich den humusartigen, schwarzbraunen Stoff herausfallen, dessen Bildung sonst erst durch viel energischere chemische Mittel hervorgerufen wird. Aufforderung genug, um diesen interessanten Stoffen näher nachzuforschen, welche so nahe mit den Huminsubstanzen zusammenhängen, deren Bedeutung für den Haushalt der Natur nicht zu verkennen ist, deren Kenntniss aber immer noch eine sehr unbefriedigende genannt werden muss.

Ueber den farbigen Gerbstoff des Erlenholzes (den Erlenfarbstoff).

Von Dr. F. Dreykorn und Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.*)

Das Holz von Alnus glutinosa zeigt auf der frischen Schnittfläche eine rasch auftretende, auffällige Veränderung der Farbe, die aus einem hellen Gelb in ein schönes Rothbraun übergeht. Diese Wahrnehmung sowohl, als auch die technische Verwerthung, welche der Erlenfarbstoff früher in der Färberei als Surrogat für andere Gerbstoffe fand, gaben Veranlassung, eine Untersuchung desselben vorzunehmen.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde frisches Sägemehl benutzt. Ein Vorversuch, den Farbstoff aus schon älteren, trockenen Hobelspänen zu bereiten, zeigte zwischen dem so gewonnenen und dem aus Sägemehl erhaltenen Producte, sowohl einen Unterschied in der procentischen Zusammensetzung, als auch in der Löslichkeit und Farbe.

---

*) Als Separatabdruck aus Dingler's polytechn. Journal. 2. Januarheft 1870, Bd. 195, S. 157 von den Herrn Verfassern erhalten. *H. L.*

Das Sägemehl wurde in einem Extractionscylinder mit kochendem Wasser erschöpft, hierauf die filtrirte, dunkelrothbraune Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Hauptmasse des Farbstoffes war mit dem Schwefelblei niedergerissen. Die Untersuchung der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ergab, dass in derselben nur wenig Farbstoff gelöst war, dass sie aber ausserdem eine nicht unbedeutende Menge Phosphorsäure enthielt.

Der Schwefelblei-Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann der Farbstoff durch kochenden 90-procentigen Weingeist ausgezogen; die Hauptmasse des Weingeists wurde abdestillirt und die zurückbleibende dicke Lösung im Wasserbade vollständig ausgetrocknet. Es hinterbleibt eine braune harzartige Masse, welche nach dem Zerreiben ein rothbraunes Pulver darstellt. Beim Trocknen des Farbstoffes im Luftstrome bei 100° C. entweicht Wasser; erst nach längerem Trocknen bei 125—130° bleibt das Gewicht constant. Eine Zersetzung fand bei dieser Temperatur nicht statt.

0,2337 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben:

CO^2	0,5225 = C	0,1425 =	60,97	Proc.
HO	0,1156 = H	0,0128 =	5,48	„

ferner gaben 0,3281 Grm.:

CO^2	0,7332 = C	0,2005 =	61,11	Proc.
HO	0,1593 = H	0,0177 =	5,39	„

	gefunden		berechnet		
C	60,97	61,11	C^{54}	61,37	Proc.
H	5,48	5,39	H^{28}	5,30	„
			O^{22}	33,33	„

Es verloren 0,4020 Grm. des im Wasserbade bei ungefähr 80° getrockneten Farbstoffes beim Trocknen bei 130° an Wasser 0,0161 Grm. = 4,00 Proc. Die Berechnung auf $2\frac{1}{2}$ Aequivalente Wasser verlangt 4,08 Proc. Wasser, die auf 2 Aequivalente 3,27 Proc.

Der Farbstoff ist in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in verdünntem Weingeist in jedem Verhältniss.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt mit der wässerigen Lösung des Farbstoffes keinen Niederschlag, jedoch erscheint ein solcher bei Zusatz von wenig Ammoniak. Derselbe ist anfangs braun, färbt sich aber durch Reduction von Silber rasch schwarzbraun. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen braunen Niederschlag, ebenso salpetersaures Quecksilberoxydul.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag, der sich auf Zusatz von wenig Ammoniak rasch abscheidet, in einem Uebermaass von Ammoniak aber sich wieder löst.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt einen hellbraunen Niederschlag.

Mit neutralem Eisenchlorid wird eine schmutzig grüne Fällung erhalten.

Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaure Talkerde geben auf Zusatz von wenig Ammoniak braune Niederschläge, welche im Wasser zum Theil löslich sind.

Mit Brechweinstein wird anfangs keine Fällung erhalten, erst nach einiger Zeit scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag aus.

Leim wird durch die Farbstofflösung gefällt.

Stenhouse beschreibt einen von ihm aus der Rinde von Alnus glutinosa dargestellten Gerbstoff, der weder mit Brechweinstein noch mit Leim Fällungen giebt, demnach nicht identisch ist mit dem aus dem Holze gewonnenen. (Chemisches Centralblatt, 1843 S. 48.).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe auf, bei schwachem Erwärmen tritt sogleich Schwärzung ein.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bilden sich Oxalsäure und Kohlensäure.

Bei längerem Erhitzen der Farbstofflösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein brauner, harzartiger Körper aus. Das Filtrat reducirt Fehling'sche Lösung.

Die alkoholische Lösung des Farbstoffes giebt mit Brom- und Jodlösungen erst dunkelrothbraune Färbungen, dann braune flockige Niederschläge.

Die durch die obigen Untersuchungen erhaltenen Resultate berechtigen dazu, den Erlenfarbstoff als einen Gerbstoff anzusehen. Er theilt die den Gerbstoffen zukommenden Eigenschaften: mit Leim giebt er eine Fällung, mit Eisenchlorid einen grünen Niederschlag, mit den Oxyden der übrigen Schwermetalle ebenfalls im Wasser unlösliche Verbindungen.

Hlasiwetz stellt eine Anzahl der genauer untersuchten Gerbstoffe zusammen und erhält folgendes Resultat:

		berechnet		Gefunden		Untersucht von
Chinaroth	$C^{56}H^{34}O^{30}$	C = 55,1	H = 5,5	C = 55,4	H = 5,7	Schwarz,
Chinaroth	$C^{56}H^{32}O^{32}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Schwarz,
Lignoïn	$C^{56}H^{32}O^{24}$	60,0	5,7	59,4	5,8	O. Hesse,
Chinovaroth	$C^{56}H^{26}O^{24}$	60,6	4,8	61,1	5,0	O. Hesse,
Chinaroth	$C^{56}H^{22}O^{28}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Remboldt.
		(Sitzungsb. der Wiener Akademie Bd. LV S. 589.)				
Erlengerbstoff	$C^{54}H^{28}O^{22}$	61,4	5,3	61,0	5,3	

Bleiverbindung.

Die Bleiverbindung wurde durch Fällen der heissen wässerigen Gerbstofflösung mit essigsaurem Bleioxyd, Trocknen des braunen Niederschlages auf porösen Porzellanplatten und später bei 130°, dargestellt. Da fast alle späteren Niederschläge sehr voluminös waren und viel Wasser einschlossen, wurden dieselben, um das Trocknen und damit auch die Einwirkung der Luft möglichst abzukürzen, auf gleiche Weise wie die Bleiverbindung getrocknet.

0,5320 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben:

CO^2	0,8572	C	0,2388	43,96 Proc.
HO	0,1728	H	0,0192	3,61 „

0,3674 Grm. gaben:

CO^2	0,5941	C	0,1620	44,09 „
HO	0,1256	H	0,0139	3,78 „

Aus 0,2415 Grm. wurden 0,0729 Gr. Bleioxyd erhalt. = 30,20 Proc.
„ 0,3008 „ „ 0,0911 „ „ „ = 30,30 „

gefunden			berechnet		
PbO	30,30	30,20	2 PbO	30,42	Proc.
C	43,96	44,09	C^{54}	44,20	„
H	3,61	3,78	H^{26}	3,55	„
			O^{20}	21,83	„

Die Zusammensetzung der Bleiverbindung ist demnach 2 PbO, $C^{54}H^{26}O^{20}$. Die Formel des bei 130° getrockneten Erlengerbstoffes wäre also = 2 HO, $C^{54}H^{26}O^{20}$ zu schreiben.

Silberverbindung.

Der durch Fällen einer wässerigen Gerbstofflösung mit einer Lösung salpetersauren Silberoxydes auf Zusatz von wenig Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet. Es hinterliessen:

0,1820 Grm. Substanz Ag 0,0602 entspr. AgO 0,0645 = 35,4 Proc.
0,2123 „ „ Ag 0,0700 „ AgO 0,0752 = 35,4 „

Die Formel 2 AgO, $C^{54}H^{26}O^{20}$ würde 31,24 Proc. Silberoxyd erfordern; der höhere Silbergehalt erklärt sich durch die schon früher beobachtete Reduction von Silber.

Kupferverbindung.

Der analog der Silberverbindung durch Fällen der Gerbstofflösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd und wenig Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet.

0,4621 Grm. gaben:

CO^2	0,9522	C	0,2597	56,20 Proc.
HO	0,1788	H	0,0198	4,72 „

0,3634 Substanz enthielten CuO = 0,0367 = 10,10 „

gefunden		berechnet	
CuO	10,10	3 CuO	10,38
C	56,20	C^{108}	56,44
H	4,72	H^{53}	4,61
		O^{41}	28,57

Die Kupferverbindung entspricht der Formel

3 CuO, HO $(C^{54}H^{26}O^{20})^2$.

Baryt- und Kalkniederschlag.

Der durch Fällen einer Gerbstofflösung mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und wenig Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet.

Beim Glühen gaben:

0,2642 Grm. des Kalkniederschlages $CaO, CO^2 = 0{,}0050$ entspr. CaO 0,0028 = 1,06 Proc.

0,0947 „ „ Barytniederschl. $BaO, CO^2 = 0{,}0036$ entspr. BaO 0,0025 = 2,6 Proc.

0,1974 „ „ „ $BaO, CO^2 = 0{,}0070$ entspr. BaO 0,0048 = 2,8 Proc.

Die Menge des in den Niederschlägen enthaltenen Kalkes und Baryts war zu gering um eine einfache chemische Verbindung annehmen zu können. Eine Elementaranalyse des Kalkniederschlages gab auf kalkfreie Substanz berechnet:

0,8251 Grm. Substanz

CO^2	0,7276	C	0,1984	61,03 Proc.
HO	0,1611	H	0,0179	5,50 „

Es hat demnach die mit dem Kalk niedergerissene organische Substanz die gleiche Zusammensetzung wie der reine Erlengerbstoff.

Thonerdeniederschlag.

Die wässerige Gerbstofflösung gab mit Kalialaunlösung einen hellbraunen Niederschlag. Er wurde bei 130° getrocknet; es erhielten:

0,2167 Grm.	1ter Fällung	Al^2O^3	0,0081	3,7 Proc.
0,4012 „	2 „ „	Al^2O^3	0,0360	8,8 „

In der Blei- und Kupferverbindung sind die Basen in äquivalenten Verhältnissen vorhanden. In den Baryt-, Kalk- und Thonerdeniederschlägen ist die Menge der Basen wechselnd und scheint von der Concentration der angewandten Flüssigkeiten, der Temperatur, sowie von der Menge des zugesetzten Ammoniaks abhängig zu sein.

Spaltung des Erlengerbstoffes.

Da in einer wässerigen Gerbstofflösung auch bei längerem Erwärmen mit Salzsäure eine bemerkliche Einwirkung

nicht stattfand, wurde der Gerbstoff in Alkohol gelöst und so viel Salzsäure zugegeben, dass der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure 4 Proc. betrug. Nach 12stündigem Erhitzen im Wasserbade hatte sich eine braune, harzartige Masse abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit war schön kirschroth gefärbt. Der harzartige Körper gab nach dem Trocknen bei 130° ein braunes Pulver.

0,3068 Grm. Substanz gaben:

CO^2	0,6934	C	0,1891	61,63 Proc.
HO	0,1491	H	0,0166	5,41 „

Ferner gaben 0,2912 Grm.:

CO^2	0,6586	C	0,1796	61,78 Proc.
HO	0,1418	H	0,0158	5,45 „

	gefunden		berechnet	
C	61,63	61,78	C^{54}	61,37 Proc.
H	5,41	5,45	H^{28}	5,30 „
			O^{22}	33,33 „

Es weicht die procentische Zusammensetzung dieses Körpers nicht wesentlich von der des Erlengerbstoffes ab.

Das kirschrothe Filtrat gab beim Verdünnen mit Wasser eine flockige Ausscheidung, deren Zusammensetzung derjenigen des Erlengerbstoffes ziemlich gleich war. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit reducirte Fehling'sche Lösung.

Einer Lösung des Gerbstoffes in Wasser wurde so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass der Schwefelsäuregehalt der Flüssigkeit 10 Proc. betrug.

Nach 2stündiger Einwirkung im Wasserbade schieden sich rothbraune Flocken aus, welche sich am Boden des Gefässes zu festen Klumpen vereinigten. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Absonderung beendet und es befand sich über dem harzartigen Absatz eine klare weingelbe Flüssigkeit, welche abfiltrirt und auf ein bestimmtes Maass gebracht wurde. Letztere enthielt, wie die Fehling'sche Lösung, sowie directe Gährung nach Abstumpfen der Säure erwiesen, Zucker.

Quantitative Bestimmungen des Zuckers durch Reduction von weinsaurem Kupferoxyd ergaben: a) 18,87 Proc., b) 19,05

Proc. Zucker, auf 100 Theile der ursprünglichen Substanz berechnet.

Eine quantitative Bestimmung durch Gährung erwies jedoch nur 16,04 Proc. Zucker.

Der Rest des Filtrates wurde mit kohlensaurem Baryt digerirt, filtrirt und dem Filtrate, um färbende Verunreinigungen zu entfernen, wenig essigsaures Bleioxyd zugesetzt, vom Niederschlage abfiltrirt und aus dem Filtrate das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstaff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen im Wasserbade einen honiggelben, erst süss, dann etwas kratzend schmeckenden Syrup. Um wenigstens eventuell das Kohlenhydrat zu constatiren, wurde die Elementaranalyse ausgeführt. Es gaben

0,2536 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz:

CO^2	0,3701	C	0,1009	39,77 Proc.
HO	0,1588	H	0,0176	6,94 „

gefunden		berechnet	
C	39,77	C^{12}	40,00
H	6,94	H^{12}	6,67
		O^{12}	53,33

Es hatte sich demnach bei der Spaltung des Erlengerbstoffes mit Schwefelsäure Zucker gebildet.

Stenhouse konnte durch Einwirkung von Säuren auf den Gerbstoff der Erlenrinde keinen Zucker erhalten.

Der beim Behandeln des Gerbstoffes mit Schwefelsäure erhaltene harzartige Körper wurde gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1910 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben:

CO^2	0,4833	C	0,1318	69,00 Proc.
HO	0,0896	H	0,0100	5,13 „

ferner gaben 0,2112 Grm.:

CO^2	0,5346	C	0,1458	69,03 Proc.
HO	0,0951	H	0,0105	4,97 „

gefunden			berechnet		
C	69,00	69,03	C^{46}	69,17	Proc.
H	5,13	4,47	H^{19}	4,76	„
			O^{13}	26,07	„

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor beim Trocknen bei 130°:

0,5612 Grm. 0,0365 Grm. Wasser = 6,5 Proc.
0,4124 „ 0,0265 „ „ = 6,62 „

gefunden			berechnet	
			$C^{46}H^{19}O^{13}$ =	93,66 Proc.
HO	6,50	6,62	3 HO =	6,34 „

Das rothe Spaltungsproduct ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit schön hellrothbrauner Farbe auf; durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird es in Flocken abgeschieden. Beim Stehen an der Luft verändert sich die alkalische Lösung, wird dunkler und scheidet schwarzbraune Flocken (wahrscheinlich Humuskörper) ab.

Da sich das beim Behandeln des Erlengerbstoffes mit Schwefelsäure erhaltene Spaltungsproduct in Alkalien mit hellrothbrauner Farbe löst, bezeichnen wir dasselbe als Erlenroth.

Bleiverbindung.

Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu der stark ammoniakalischen Lösung des Erlenroths entstand ein reichlicher brauner Niederschlag, der bei 130° getrocknet wurde.

0,2378 Grm. des bei 130° getrockneten Niederschlages gaben:

CO^2	0,3966	C	0,1082	45,50 Proc.
HO	0,0623	H	0,0069	2,90 „

Aus 0,1123 Grm. wurden 0,0412 PbO = 36,69 Proc. erhalten.
0,0986 Grm. gaben 0,0367 PbO = 37,12 Proc.

gefunden			berechnet:		
PbO	36,69	37,12	2 PbO	36,92	Proc.
C	45,50		C^{46}	45,69	„
H	2,90		O^{17}	2,81	„
			O^{11}	14,58	„

Die Bleiverbindung des Erlenroths ist nach der Formel
$2\,PbO, C^{46}\,H^{17}\,O^{11}$ zusammengesetzt; das reine Erlenroth würde
$2\,HO, C^{46}\,H^{17}\,O^{11}$ zu schreiben sein.

Baryt- und Kalkniederschlag.

Chlorbaryum und Chlorcalcium geben in der ammoniakalischen Erlenrothlösung rothbraune Niederschläge. Dieselben wurden bei 130⁰ getrocknet. Erhalten wurde aus:

0,2461 Grm. des Kalkniederschlages 0,0082 CaO, CO^2
= 0,0046 CaO = 1,8 Proc.
0,1892 „ „ „ 0,0070 CaO, CO^2
= 0,0039 CaO = 2,08 Proc.
0,4260 Grm. des Barytniederschlages 0,0272 BaO, CO^2
= 0,0212 BaO = 4,9 Proc.
0,1997 „ „ „ 0,0130 BaO, CO^2
= 0,0101 BaO = 5,1 Proc.

Es finden sich in den Kalk- und Barytniederschlägen des Erlenroths, wie bei den Kalk- und Barytniederschlägen des Erlengerbstoffes die Basen in Mengen vor, welche auf eine einfache chemische Verbindung von Kalk und Baryt mit Erlenroth nicht schliessen lassen.

Die Spaltung des Erlengerbstoffes in Erlenroth und Zucker findet in folgender Gleichung Ausdruck:

$$3\,(2\,HO, C^{54}\,H^{26}\,O^{20}) + HO = 3\,(2\,HO, C^{46}\,H^{17}\,O^{11}) + 2\,(C^{12}\,H^{14}\,O^{14}).$$

Die Berechnung würde 22,1 Proc. Traubenzucker erfordern, gefunden wurden durch Gährung 16,04 Proc., durch Reduction von Kupferoxyd 19,05 Proc. und 18,87 Proc.

Bei den früheren Untersuchungen der Gerbstoffe wurden durch Behandeln mit Mineralsäuren folgende Spaltungsproducte beobachtet:

Galläpfelgerbsäure	zerfällt	in	Zucker	und	Gallussäure
Granatgerbsäure	„	„	„	„	Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	„	„	„	„	Kaffeesäure
Chinovagerbsäure	„	„	„	„	Chinaroth
Filixgerbsäure	„	„	„	„	Filixroth
Ratanhiagerbsäure	„	„	„	„	Ratanhiaroth
(Erlengerbstoff	„	„	„	„	Erlenroth).

Hlasiwetz sagt, dass man die Gerbstoffe den eigentlichen Glykosiden nicht zurechnen dürfe, bei denen sich die Spaltung in kurzer Zeit vollziehe, während bei der Spaltung der Gerbstoffe eine längere Einwirkung nothwendig sei, auch habe man es hier nicht, wie bei den reinen Glykosiden, Amygdalin, Salicin u. s. w. mit krystallinischen Körpern zu thun, in denen sich der Zucker gewissermassen schon präformirt befinde. Genauere Untersuchungen würden vielleicht zu dem Schlusse berechtigen, dass die Gerbstoffe parallel den eigentlichen Glykosiden, welche als Zuckerderivate zu betrachten sind, als Derivate von Gummi und Dextrin angesehen werden könnten. (Sitzungsb. der Wiener Akademie, Bd. VII S. 249.).

Einwirkung von Alkalien auf Erlengerbstoff.

Grabowski fand, dass sich beim Kochen des Catechins mit Kalilauge kleine Mengen von Phloroglycin bildeten; Erlengerbstoff mit der fünffachen Menge Kalilauge von 1,25 spec. Gew. eine Stunde lang gekocht und hierbei, um eine Concentration der Lauge zu verhüten, mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung gebracht, gab beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether u. s. w. eine kleine Menge krystallinischer Substanz, welche die dem Phloroglycin eigenthümlichen Reactionen zeigte.

Rochleder und Hlasiwetz versuchten es, sich aus den Zersetzungsproducten einen Einblick in die Constitution der Gerbstoffe zu verschaffen. Hlasiwetz wandte bei seinen Untersuchungen über Harze (Annalen der Chemie Bd. CXXXIV S. 265), von demselben Gesichtspunkt ausgehend, vorzüglich das Schmelzen mit Kalihydrat an und gelangte bei

einer Reihe von Harzen und Gerbstoffen zu gleichen Producten, wodurch eine chemische Beziehung zwischen den Harzen und den Gerbstoffen angedeutet wird. Beide geben beim Schmelzen mit Kalihydrat vorzüglich Protocatechusäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. neben indifferenten Körpern, z. B. dem Phloroglycin.

Protocatechusäure geben: Benzoë, Drachenblut, Guajakharz, Ratanhiagerbsäure, Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure und Moringerbsäure.

Bei dem sonst ähnlichen Verhalten des Erlengerbstoffes mit obengenannten Gerbsäuren lag es nahe, dieselbe Untersuchung anzuwenden. 100 Grm. Kalihydrat wurden mit wenig Wasser in einer eisernen Schale zum Sieden erhitzt und hierauf in die concentrirte Lösung unter beständigem Umrühren nach und nach 30 Grm. Erlengerbstoff eingetragen. Sobald das Wasser verdampft ist und das Kalihydrat zu schmelzen beginnt, fängt die Masse stark zu schäumen an. Das entweichende Gas ist brennbar und scheint gegen Ausgang der Operation, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Hlasiwetz, reines Wasserstoffgas zu sein. Das Schmelzen wurde fortgesetzt bis die Gasentwickelung nachliess. Die erkaltete Masse wurde mit 400 Grm. Wasser gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich hierbei eine nicht unbedeutende Menge brauner Flocken und schwefelsaures Kali ab, die durch Filtriren entfernt wurden. Das Filtrat entwickelte stark saure Dämpfe. Um die flüchtige Säure zu erhalten, wurde die Flüssigkeit bis auf $^2/_3$ ihres ursprüglichen Volumens abdestillirt. Das Destillat reagirte stark sauer (Destillat A).

Der Destillationsrückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Hauptmasse des Aethers abdestillirt und der Rest desselben im Dampfbade ausgetrieben. Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wurde einige Tage sich selbst überlassen. Da nach dieser Zeit eine Krystallisation nicht eingetreten war, wurde mit Wasser verdünnt und der Lösung wenig essigsaures Bleioxyd zugesetzt. Der entstandene schmutziggraue Niederschlag enthielt meistentheils färbende Verunreinigungen

und wurde nach dem Vorgange von Hlasiwetz unberücksichtigt gelassen.

Das Filtrat wurde durch essigsaures Bleioxyd vollständig gefällt und der fast rein weisse Bleiniederschlag B von dem Filtrat C getrennt.

Das Destillat A.

Es wurde mit frischgefälltem kohlensauren Baryt erwärmt, filtrirt und das neutrale Filtrat im Wasserbade eingedampft. Da sich beim Eindampfen eine bräunliche Haut bildete, wurde vollständig zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet. Es bildeten sich farblose säulenförmige Krystalle.

0,3653 Grm. lufttrockene Krystalle gaben:

CO^2	0,1756	C	0,0479	17,47 Proc.
HO	0,1068	H	0,0119	3,24 „

0,1946 Grm. gaben beim Glühen 0,1400 BaO, CO^2, entsprechend 0,1071 BaO = 55,81 Proc.

gefunden		berechnet	
BaO	55,81	BaO	56,08
C	17,47	C^4	17,57
H	3,24	H^4	2,92
		O^4	23,43

0,1946 Grm. verloren beim Trocknen bei 105° 0,0138 Wasser = 7,04 Proc.

	gefunden	berechnet
BaO, $C^4H^3O^3$		93,41
HO	7,04	6,59

Das Barytsalz war essigsaurer Baryt mit einem Aeq. Krystallwasser.

Hlasiwetz erhielt beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat ebenfalls Essigsäure, sowie auch bei gleicher Behandlung der meisten Harze. Rochleder und Hlasiwetz fanden neben Essigsäure auch Propionsäure, Grabowski bei Zersetzung der Filixgerbsäure Buttersäure.

Der Bleiniederschlag B.

Er wurde in heissem Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdampft, wobei sie sich etwas dunkler färbte. Durch Behandlung mit Thierkohle konnte die Lösung grösstentheils wieder entfärbt werden.

Die so erhaltene schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde im luftverdünnten Raume verdunstet. Am Rande der Schale setzten sich dünne, krystallinische Krusten ab, welche aus einem Conglomerate rhombischer Prismen bestanden. Es waren dieselben schwach gelb gefärbt, durch Auspressen zwischen Fliesspapier und nachfolgendes Umkrystallisiren aus Wasser wurden sie fast farblos erhalten.

0,1804 Grm. lufttrockene Krystalle gaben:

CO^2	0,3216	C	0,0877	48,61 Proc.
HO	0,0768	H	0,0085	4,71 „

0,1042 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 105° 0,0112 Wasser = 10,74 Proc.

gefunden		berechnet	
C	48,61	C^{14}	48,83 Proc.
H	4,71	H^8	4,65 „
		O^{10}	46,52 „

2 Acq. Wasser entsprechen 10,46 Proc., gefunden wurden 10,74 Proc.

Die gefundenen Krystalle waren Protocatechusäure mit 2 Acq. Wasser.

Ferner zeigten dieselben die von Strecker (Jahresb. der Chemie, Bd. XIV S. 387) und Hlasiwetz und Barth (Annalen der Chemie, Bd. CXXX S. 348) angegebenen Reactionen der Protecatechusäure.

Die Krystalle sind in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser und Aether weniger leicht.

Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier; mit Ammoniak färbt sich die Lösung gelb, später braun.

Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron in ein schönes dunkles Roth übergeht. Beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure verschwindet die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird vorübergehend violett, dann farblos.

Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte nicht reducirt, jedoch beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak.

Weinsaures Kupferoxyd wird auch beim Kochen nicht reducirt.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, der sich in einem Uebermaass von Essigsäure löst. Beim Verdunsten dieser Lösung schiessen kleine körnige Krystalle an.

Die Krystalle schmelzen bei 195 — 197°. Reine Protocatechusäure schmilzt bei 199° (Annal. d. Chemie. Bd. CXXX S. 348.).

Basisches Bleisalz.

Das durch Fällen einer wässerigen Lösung von Protocatechusäure mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Bleisalz wurde bei 110° getrocknet. Es stellte dasselbe ein gelblichweisses Pulver dar.

0,1541 Grm. bei 110° getrockn. Bleisalz gaben 0,1071 PbO = 69,50 Proc.; 0,2321 Grm. bei 110° getrocknetes Bleisalz gaben:

CO^2	0,1467	C	0,0400	17,23 Proc.
HO	0,0297	H	0,0933	1,42 „

gefunden		berechnet	
PbO	69,50	3 PbO	69,76
C	17,23	C^{14}	17,51
H	1,42	H^5	1,04
		O^7	11,69

Es ist diese Verbindung das von Strecker analysirte Salz mit der Formel $2\,PbO, C^{14}H^4O^6 + PbO, HO$.

Neutrales Bleisalz.

Durch Lösen des basischen Bleisalzes in Essigsäure und Eindunsten wurde eine kleine Menge körniger Krystalle erhalten. Da das Material zu einer Elementaranalyse nicht hinreichte, wurde nur das Bleioxyd bestimmt.

0,0421 Grm. lufttrockener Krystalle gaben 0,0169 PbO = 40,1 Proc.

Es ist demnach das erhaltene Salz, das neutrale protocatechusaure Bleioxyd mit der Formel $PbO, C^{14}H^5O^7 + 2\,HO$.

Die Berechnung verlangt 40,6 Proc. Bleioxyd.

Das Filtrat C.

Aus demselben wurde das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und bei gelinder Wärme eingedampft. Nachdem alle Essigsäure abgedunstet, wurde wieder im Wasser gelöst und, um etwa noch vorhandene Protocatechusäure zu entfernen, nochmals mit wenig essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Filtrat von Neuem vom Bleioxyd befreit und unter der Luftpumpe eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich schwach gelb gefärbte rhombische Prismen aus der Flüssigkeit abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung wurden fast farblose Krystalle erhalten, die sich als Phloroglycin ergaben.

0,2260 Grm. lufttrockene Krystalle gaben:

CO^2	0,3656	C	0,0997	44,15 Proc.
HO	0,1302	H	0,0144	6,41 „

gefunden		berechnet	
C	44,15	C^{12}	44,44 Proc.
H	6,41	H^{10}	6,17 „
		O^{10}	49,39 „

Beim Trocknen bei 105° verloren 0,1062 Grm. lufttrockene Krystalle 0,0237 = 22,31 Proc. Wasser.

Das mit 4 Aequiv. Wasser krystallisirende Phloroglycin ($C^{12}H^6O^6 + 4HO$) verliert bei 105° 22,22 Proc. Wasser.

Die Reactionen stimmten mit denen des Phloroglycins überein.

Die Krystalle waren in Wasser, Alkohol und Aether löslich; aus der ätherischen Lösung krystallisirt das wasserfreie Phloroglycin in sternförmig gruppirten Nadeln.

Der Geschmack ist intensiv süss.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Phloroglycins violett.

Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des Phloroglycins überein. Die Krystalle schmelzen bei 220°.

Hlasiwetz stellt nach den beim Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Producten folgende Gruppen zusammen (Sitzungsb. der Wiener Akademie, Bd. LV S. 591):

1) Protocatechusäure liefernde Verbindungen: Chinasäure, Piperinsäure, Kaffeesäure, Fumarsäure, Eugensäure, Guajakharzsäure.

2) Protocatechusäure und Phloroglycin liefernde Verbindungen: Maclurin, Luteolin, Catechin, Quercetin, Scoparin.

3) Protocatechusäure liefernde Phlobaphene: Chinaroth, Chinovaroth, Fichtenroth.

4) Protocatechusäure und Phloroglycin liefernde Phlobaphene: Filixroth, Kastanienroth, Ratanhiaroth und die Gerbstoffe: Filixgerbsäure, Ratanhiagerbsäure (zu denen nun noch der Erlengerbstoff hinzukommt).

Trockene Destillation.

Die Untersuchungen von Rochleder und Hlasiwetz, später von Eissfeldt und Uloth ergaben, dass die meisten eisengrünenden Gerbstoffe bei der trockenen Destillation Brenzcatechin liefern, während auf gleiche Art aus den eisenbläuenden Gerbstoffen und mit Sicherheit aus denjenigen welche beim Behandeln mit Fermenten oder Mineralsäuren Gallussäure geben, Pyrogallussäure erhalten wird. Man kann wohl auch, da Protocatechusäure beim Erhitzen sich in Brenzcatechin, Oxalsäure und Essigsäure zerlegt, annehmen dass sich in den Destillationsproducten der Protocatechusäure liefernden Verbindungen Brenzcatechin befinden wird.

20 Grm. Erlengerbstoff wurden in einer geräumigen Retorte erhitzt. Die Masse backte zusammen, ohne zu schmelzen. Anfangs ging ein dunkler Theer über, wornach hellere Destillationsproducte folgten. Das bei der Destillation auftretende Wasser reagirte sauer.

Nach mehrtägigem Stehen der theerigen Flüssigkeit über Schwefelsäure hatten sich kleine glänzende Krystalle ausgeschieden, welche zwischen Papier ausgepresst und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Zu einer Elementaranalyse war nicht genug Material vorhanden.

In Alkohol und Wasser waren die Krystalle leicht löslich, weniger leicht in Aether.

Salpetersaures Silberoxyd und weinsaures Kupferoxyd wurden reducirt.

Eisenchlorid gab eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron dunkelviolett wurde.

Chlorkalklösung gab eine grüne Färbung, später einen schwarzen Niederschlag.

Die Krystalle schmolzen bei 106°. Reines Brenzcatechin schmilzt bei 110—115° (Gerhard's organische Chemie, Bd. III S. 71).

Die qualitativen Reactionen stimmen mit denen des Brenzcatechins überein; bei der trockenen Destillation des Erlengerbstoffes hatte sich also Brenzcatechin gebildet.

Die Zersetzung des Erlengerbstoffes hat sonach folgende Resultate gegeben:

1) mit Schwefelsäure spaltet sich der Erlengerbstoff in Erlenroth und Zucker;

2) mit Kalihydrat geschmolzen entstehen daraus: Protocatechusäure, Phloroglycin und Essigsäure;

3) bei der trockenen Destillation desselben bildet sich Brenzcatechin.

Da Spaltungen auch durch Fermente veranlasst werden, ist es leicht denkbar, dass die bei Berührung des frischen Erlenholzes mit Luft auftretende rothe Farbe durch das Spaltungsproduct des Erlengerbstoffes, das Erlenroth, veranlasst werde, wenigstens stimmt die Intensität der Farbe damit gut überein.

Ueber die Darstellung des Tannins;

von Oscar Rothe, Apotheker in Stralsund.

Wohl für wenige pharmaceutische Präparate existiren so viele Bereitungsmethoden wie für Tannin; leider haben sie sämmtlich ihre Mängel. Dieselben bestehen entweder

darin, dass sich das erhaltene Präparat in Wasser nicht klar löst, oder ist es tadelfrei, dass seine Darstellung umständlich und mit Verlust von Zeit und Substanz verknüpft ist. Letzteres kommt namentlich bei dem von der preussischen Pharmacopöe angegebenen Verfahren vor. Theils bleibt nach dieser Vorschrift eine erhebliche Menge Tannin in der ätherischen Schicht, die nicht durch das Schütteln mit Wasser aufgenommen wird, theils nimmt das Wasser viel Aether und Weingeist auf, die beim nachherigen Abdampfen verloren gehen.

Um diese Uebelstände zu umgehen, schlage ich folgendes Verfahren vor, das sich durch kürzere Dauer, grosse Ausbeute, Wiedergewinnung des Aethers und Weingeistes und tadellose Beschaffenheit des Präparates empfiehlt: 8 Theile Galläpfelpulver (ich nehme immer chinesische Galläpfel wegen ihres geringeren Preises und grösseren Tanningehaltes) werden mit 12 Theilen Aether und 3 Theilen höchstrectificirten Weingeist zwei Tage hindurch unter öfterem Schütteln macerirt. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird diese Operation mit derselben Quantität Aether und Weingeist wiederholt und der Rückstand schnell abgepresst; die vereinigten Flüssigkeiten werden, nachdem sie in einem bedeckten Gefässe noch einen Tag abgesetzt haben, mit 12 Theilen Wasser gemischt und durch Destillation aus dem Dampfbade Aether und Weingeist abgezogen. Der Rückstand in dem Destillationsgefässe ist eine Auflösung alles Tannins in Wasser, auf deren Oberfläche ein grüner, harzartiger Stoff in compacten Massen schwimmt und durch Filtriren leicht abgeschieden werden kann. Die klare Lösung wird nun im vollen Dampfbade unter beständigem Umrühren abgedampft, im Trockenschrank ausgetrocknet und zerrieben. Der wiedergewonnene Aether kann zu einer neuen Bereitung Anwendung finden.

Den 10. April 1870.

Ueber das Paytin;

von O. Hesse.*)

Vor einigen Monaten erhielt ich eine weisse Chinarinde von Payta, dem bedeutendsten Hafenplatz im Norden von Peru, in welcher ich ein neues Alkaloïd aufgefunden habe. Man erhält dieses von mir Paytin genannte Alkaloïd, wenn man die zerkleinerte Rinde mit Weingeist extrahirt, den Weingeist wieder beseitigt, den Rückstand mit Soda übersättigt und dann mit Aether ausschüttelt, welcher die basische Substanz aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann das Alkaloïd in verdünnte Schwefelsäure übergeführt, und diese Lösung, nachdem sie nahezu mit Ammoniak neutralisirt worden ist, mit Jodkaliumsolution im Ueberschuss versetzt, wobei das Paytinjodhydrat niederfällt. Aus dem Niederschlage wird nun die Base durch Soda wieder abgeschieden und an Aether übergeführt, welcher sie beim Verdunsten in hübschen farblosen Krystallen zurücklässt, die nach $C^{21}H^{24}N^{2}O,H^{2}O$ zusammengesetzt sind.

Das Paytin löst sich leicht in Aether, Benzin, Chloroform, Petroleumäther und Alkohol, wenig in Wasser, schmilzt bei 156° C, reagirt basisch, neutralisirt indess die Säuren nicht vollständig. Das salzsaure Paytin $C^{21}H^{24}N^{2}O,HCl$, schiesst in farblosen Prismen an, die sich bei 15° C. in 16,6 Theilen Wasser lösen. Es schmeckt, wie auch die freie Base, ziemlich bitter, und scheint nicht giftig zu sein. Mit Platinlösung bildet es, wenn ein Ueberschuss von dieser Lösung vermieden wird und keine Erwärmung statthat, einen dunkelgelben amorphen Niederschlag $[C^{21}H^{24}N^{2}O,HCl]^{2} + PtCl^{4}$, im andern Falle liefert es aber ein indigoblaues Zersetzungsproduct.

Wird das Paytin mit wenig Natronkalk erhitzt, so sublimirt eine stickstoff-freie Substanz, das Paiton, in farblosen Blättern und Nadeln, die sich leicht in Aether und Alkohol

*) Als Separatabdruck aus d. d. Ber. Deutschen Chem. Gesellsch. z. Berlin 1870, H. 4. S. 178 vom Hr. Verf. erhalten. *Die Red.*

lösen, sich dagegen indifferent zu verdünnten Säuren und Alkalien verhalten. Wasser fällt die Substanz aus ihrer alkoholischen Lösung in weissen amorphen Flocken.

Das Paytin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von Chinidin und Cinchonin durch 1 C, das es mehr enthält, und stimmt mit dem Conchinin bezüglich seiner Fällbarkeit durch Jodkalium überein, aber es giebt solche Reactionen, dass es weder mit dem einen noch dem andern China-Alkaloïd verwechselt werden kann; so liefert es, wie erwähnt, mit Platinchlorid unter Umständen einen indigoblauen Niederschlag, mit Goldchlorid in jedem Falle eine purpurrothe Färbung resp. einen gleichgefärbten Niederschlag. Wird es in saurer Lösung vorsichtig mit Chlorkalklösung vermischt, so entsteht nach einander eine dunkelrothe, tief blaue, endlich blassgelbe Färbung der Lösung, aus der sich ein weisser amorpher Körper abscheidet. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin fast farblos; aber bald wird die Lösung granatroth, endlich gelb.

Die Firma Friedr. Jobst in Stuttgart, welche mir die betreffende Rinde zur Untersuchung überliess, zieht gegenwärtig Erkundigungen über die Abstammung der China alba ein, und wird sich angelegen sein lassen, weitere Mengen dieses interessanten Stoffes zu beschaffen. Es wird sich dann auch ermitteln lassen, ob diese Rinde wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an Stärkemehl mit Vortheil zur Alkoholbereitung verwendet werden kann.

Ueber das Paricin;

von Demselben.*)

Das Paricin wurde 1845 von Winkler in einer aus Pará importirten Chinarinde aufgefunden, welche nach Howard von Cinchona lutea gesammelt wird, einer Pflanze, die

*) Separatabdruck aus d. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. zu Berlin, Jahrg. 1870, H. 5. S. 232, vom Hr. Verf. erhalten. *Die Red.*

in Huanuco wegen des rauhen Anfühlens ihrer Blätter „Kuhzunge“ (Lengua de vacca) genannt wird. Weidenbusch führte eine Analyse von diesem amorphen Alkaloïd aus, die nahezu die procentische Zusammensetzung des Aricins ergab, in Folge dessen Gerhardt behauptete, dass das Paricin nichts weiter als amorphes Aricin sein möchte. Später (1865) kam Winkler gelegentlich der Untersuchung von Cortex Chinae pallida nochmals auf diesen Gegenstand zurück und verglich namentlich das Paricin mit dem Bebirin, weil letzteres die Eigenschaft aus seinen Lösungen durch Salpetersäure gefällt zu werden, ebenfalls besitzt. Winkler fand nun, dass beide Alkaloïde die grösste Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten gegen die in Anwendung gebrachten Reagentien zeigten und glaubte desshalb annehmen zu können, dass die Identität beider Basen später auch durch das Resultat der Elementaranalyse werde erwiesen werden. Gestützt auf diese Versuche nimmt Flückiger*) nicht nur die Identität von Paricin mit Bebirin (Buxin oder Pelosin) an, sondern vermuthet auch, dass das Paricin vielleicht in allen Chinarinden vorkomme. Um es aus dem Gemenge der betreffenden Basen abzuscheiden, soll man nach F. A. Flückiger die schwerlöslichen Jodverbindungen jener Basen darstellen und die darin enthaltenen Alkaloïde, Conchinin und Paricin, mittelst Aether trennen, da das vermeintliche Paricin 13 Aether zur Lösung brauche, während sich das Conchinin in Aether kaum löse (bei 20⁰.C. in 22 Theilen!)

Es ist jetzt nicht meine Absicht, zu untersuchen, ob die angeführte Methode zur Nachweisung von Paricin sich eigne oder nicht, sondern vielmehr den Nachweis zu liefern, dass das fragliche Alkaloïd nicht in den zur Chininfabrikation verwendeten Rinden vorkommt. Ich habe desshalb schon vor acht Jahren darauf bezügliche Versuche ausgeführt und seitdem diesen Gegenstand nie aus dem Auge verloren, aber es ist mir bis dato nicht möglich gewesen, auch nur die geringste Spur Paricin in diesen Rinden nachzuweisen. In allen Fällen

*) Archiv der Pharmacie, CXLI, 97.

wurden die in Aether leicht löslichen Alkaloïde (nach Beseitigung des Chinins und Chinidins mittelst Weinsäure) der Prüfung unterzogen, so zwar, dass die schwefelsaure Lösung dieser Basen mit concentrirter Salpetersäure vermischt wurde, wodurch aber niemals eine Fällung oder auch nur Trübung resultirte. Wenn Paricin vorhanden gewesen wäre, so hätte es auf solche Weise gefunden werden müssen.

Das Paricin ist aber auch nicht identisch mit dem Pelosin, da letzteres, wie Flückiger gefunden hat, den Lichtstrahl nach rechts ablenkt, während das Paricin, nach früheren Versuchen von de Vry, optisch unwirksam ist. Wir sind also genöthigt, das Paricin bis auf weiteres als ein besonderes Chinaalkaloïd zu betrachten, das sich von diesen Stoffen durch seine Fällbarbeit durch conc. Salpetersäure vortheilhaft unterscheidet.

Prüfung eines reinen amerikanischen Opium, aus Mohn, gewachsen zu Hancock, Vermont, und gesammelt von C. M. Robbins.

Von William Procter, Jr.*)

Am 18. Januar erhielt Schreiber dieses eine Probe von etwa einer Unze Opium von Herrn Rosengarten u. Söhne, mit der Angabe (in Form der Abschrift eines Briefes von Herrn Howe und French zu Boston, Mass.), dass solches von dem Herrn C. M. Robbins zu Hancock, Vermont stamme, welcher den Mohn aus fremdem Samen cultivirt habe, von dem die Unze 10 Dollar kostete. Das Opium war durch Ritzen der Kapseln in derselben Weise, wie solches anderwärts auch geschieht, gewonnen, der ausgetretene Milchsaft gesammelt und in der Sonne getrocknet worden, wobei er sich stark färbte. Dasselbe enthielt weder Blätter noch Theile von Mohnkapseln, noch andere fremde Theile beigemengt, aber

*) Als Separatabdruck vom Hr. Verf. erhalten. *H. L.*

seine Consistenz war diejenige eines mehr weichen als festen Extracts, dessen Weichheit nicht sowohl dem Reichthum an Feuchtigkeit, als vielmehr seinem kautschukartigen Charakter zuzuschreiben ist; denn beim Trocknen verlor es nur 5 Proc. Wasser und auf dem Bruche erschien es nun kurz und glänzend. Die gesammte Ernte belief sich auf 11 Unzen und in Geruch und Geschmack glich es durchaus einem guten türkischen Opium.

In einem Briefe des Herrn Robbins, den mich die Hrn. Rosengarten u. Söhne einsehen liessen, sagt derselbe: „Ich bepflanzte etwa 15 Quadratruthen (etwa $^1/_{10}$ Acker) Land mit Mohn, in Reihen zwei Fuss auseinander, die Häufelung von Fuss zu Fuss. Er war vom 1. Juni bis zum 1. October im Wachsthum. Die Köpfe wurden nur einmal im Tage geritzt und zwar Nachmittags; wir machten mehre zarte Einschnitte in die Seiten der Köpfe, wobei wir sorgfältig uns hüteten, durch die Innenseite zu dringen. Das Opium wurde den nächsten Morgen abgeschabt und auf Tellern an der Sonne getrocknet. Nach meiner Meinung gewannen wir noch nicht die Hälfte des Opium, welche überhaupt hätte gewonnen werden können.

Die Mohnpflanzen waren um 2 oder 3 Wochen zu spät gepflanzt worden. Der Mohn wuchs und erhielt sich kräftig, verlangte aber einen trocknen Boden.

Einhundert Gran dieses Opium wurden mit Wasser in einem Mörser zerrieben, bis sie völlig emulsionirt waren. Nachdem die Mischung mehre Stunden unter zeitweiliger Bewegung gestanden hatte, wurde sie auf ein tarirtes Filter gegeben und nach dem Trocknen betrugen die unlöslichen Theile 33 Gran. Die erhaltene Flüssigkeit wurde vorsichtig verdampft bis auf 6 Fluidrachmen, mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt und filtrirt; 30 Gran Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew., wurden mit 3 Volumen Alkohol vermischt und langsam unter fortwährenden Umrühren jenem Auszuge zugemischt bis eine entschieden alkalische Reaction bemerklich blieb und 24 Stunden ruhig hingestellt.

Durch das Ammoniak entstand unmittelbar ein körniger Niederschlag, welcher sich beim Hinstellen noch vermehrte. Derselbe wurde am Ende der erwähnten Periode auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag war noch etwas gefärbt und wog 18,2 Gran. Er wurde nun mit Aether zu wiederholten Malen ausgekocht, mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen und dann getrocknet; er wog jetzt noch 16,25 Gran. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften des Morphins, wird durch Salpetersäure geröthet, durch Fe^2Cl^3 gebläut; aber sie ist immer noch gefärbt. Sie wurde desshalb in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet. Es blieben 0,5 Gran braune Materie zurück; für kryst. Morphin berechnen sich sonach 15,75 Gran. Die Aetherwaschflüssigkeiten vom Morphin hinterliessen nahezu 2 Gran krystall. Substanz, welche mit Salpetersäure eine hellgelbe Lösung gab, hauptsächlich aus Narkotin bestehend, nebst einer kleinen Menge bräunlicher Substanz am oberen Rande der Abdampfschale.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Morphin gefällt worden war, gab mit Fe^2Cl^3 eine tiefrothe Färbung; sie wurde mit einem geringen Ueberschuss von CaCl vermischt, der gallertartige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen in einer Fluidunze Wasser von 190° Fahr. vertheilt, mit einem Ueberschuss von verdünnten HCl vermischt, heiss filtrirt und einige Stunden stehen gelassen. Der krystallinische körnige Niederschlag von Kalkbimekonat wurde gesammelt und mit heisser verdünnter HCl behandelt; die daraus beim Stehen in gefärbten Krystallen sich abscheidende Mekonsäure wurde gewaschen, gesammelt und getrocknet.

Der anfänglich erhaltene in Wasser unlösl. Opiumrückstand, 33 Gran an Gewicht, wurde nun mit Benzin ausgezogen, wodurch 11 Gran Kautschuk erhalten wurden; obgleich dasselbe wohl noch Narkotin, Harz, fettes Oel etc. beigemengt enthalten mochte, so wurde es doch nicht weiter behandelt, da der Hauptzweck seiner Extraction erreicht war, nemlich den Grund der Weichheit des Opium bei Abwe-

senheit des gewöhnlichen Procentgehaltes an Feuchtigkeit aufzufinden.

Das in Benzin Unlösliche wurde in einem Platintiegel eingeäschert und liess 0,5 Gran einer hellgrauen Asche.

Das Resultat der Analyse von 100 Granen amerikan. Opium ist sonach folgendes:

15,75	Gran	Morphin,
2,00	„	Narkotin (unrein),
5,25	„	Mekonsäure,
11,00	„	Kautschuk, fette Substanzen und Harz,
22,00	„	Unlöslicher Rückstand (einschliesslich von 0,5 Asche),
38,50	„	In Wasser lösliche Substanzen anderer Natur als Salze des Morphins und Narkotins, namentlich extractive gummige Theile etc.*)
5,00	„	Wasser.
99,50	Gran.	

Mittlerweile hatten die Herrn Rosengarten und Söhne eine Prüfung dieses Opium auf Morphin zu ihrer eigenen Ueberzeugung angestellt und dabei etwa 15 Procent desselben gefunden, wodurch für diesen Bestandtheil eine Bestätigung erhalten wurde, denn der geringe Unterschied beider Bestimmungen ist in der sorgfältigeren Manipulation bei unserer Prüfung zu suchen.

Auf das Gummi oder die extractiven Bestandtheile wurde die Untersuchung nicht ausgedehnt. Im Ganzen lässt sich schliessen, dass das von Hr. Robbins erhaltene Opium rein ist und von ausserordentlichem Gehalte an wirksamen Bestandtheilen; es ist eben der eingedickte Milchsaft der Mohnkapseln, frei von irgend einer organischen oder unorganischen Verfälschung. Es steht zu hoffen, dass der Producent in dem nächsten Jahre erweiterte Versuche mit der Opiumcultur anstellen wird. *H. L.*

*) Es waren keine Versuche gemacht worden, Kodeïn, Narceïn, Mekonin oder andere wohl definirte Bestandtheile des Opium, die darin in kleinen Mengen vorkommen, zu isoliren.

Notizen über Extractausbeute.

Von E. Schwabe, Apotheker zu Erxleben.

a) Ueber Extractum Opii aquosum.

In der Taxe von 1870 ist 1 Decigrm. Opium pulv. mit 4 Pfg. in Anrechnung gebracht und Extr. Opii aquosum 1 Decigrm. nur mit 8 Pfg., es hat die wohllöbliche Taxcomcomission in diesem Falle die Arbeit zur Bereitung des Extractes, sowie des Feuerungsmaterials nicht in Anrechnung gebracht. Mohr giebt in seinem Commentar an, dass er aus 180 Grm. gutem Smyrnaer Opium 97,5 Grm. Extract, also über 50% erhalten habe. Jedoch in den wenigsten Fällen erhält man 50% Extract. Aus bestem Smyrnaer Opium erhielt ich aus 67,5 Grm. nur 30 Grm. und 0,36 Centigrm.; ein andres Mal aus 120 Grm. nur 45 Grm. Extract. Nur ausnahmsweise habe ich einmal aus 120 Grm. besten Opium 65 Grm. Extract erhalten. Es dürfte demnach wohl nicht zu hoch angesetzt sein, wenn der Decigrm. Extr. Opii mit 1 Sgr. in der Taxe angesetzt würde.

b) Ueber Extractum Aloës.

Viele der Herren Collegen werden mit mir die Beobachtung gemacht haben, dass die Menge des aus der Aloë erhaltenen Extractes eine sehr verschiedene ist. Gewöhnlich habe ich zur Bereitung dieses Extractes Aloë soccotrina in Arbeit genommen. Aus 240 Grm. erhielt ich 75 Grm. Extract. Ein andres Mal aus 480 Grm. sogar nur 60 Grm. Extract, was mich vermuthen lässt, dass die Aloë bereits ihres im Wasser löslichen Bestandtheiles beraubt war, obwohl dieselbe aus einem der solidesten Droguengeschäfte erhalten war. Aus diesem Grunde entschloss ich mich, eine andre Sorte Aloë zur Bereitung des Extractes zu verwenden.

Nach Trommsdorf enthält die Aloë soccotrina in 100 Thl. 75 Thl. eines in Wasser löslichen Extractes, während die Aloë hepatica in 100 Thl. 81,25 enthält.

Nach Winkler enthält die Aloë soccotrina in 100 Thl. 50 Thl. in Wasser löslichen Extractes, während die Aloë

hepatica 60 Thl. enthält. Nach ersterem enthält die Aloë soccotrina in 100 Thl. 25 % Harz, die Aloë hepatica nur 6,25; nach letzterem enthält die Aloë soccotrina 50 %, die Aloë hepatica nur 35 % Harz. In Folge dessen nahm ich bei der nächsten Bereitung des Extract's 500 Grm. Aloë hepatica in Arbeit, erhielt dagegen auch fast 50 % Extract nemlich 240 Grm. In letzter Zeit bereitete ich wiederum Extractum Aloës aq. und bestellte zu diesem Zweck 750 Grm. Aloë hepatica, erhielt aber statt dieser Aloë capensis seu lucida, woraus ich nur 125 Grm. Extract erhielt.

Ueber Balsamum peruvianum nigrum;

von Demselben.

Bei dem jetzigen hohen Preise des Perubalsam's sollen Verfälschungen desselben mit Ricinusöl und Copaivabalsam nicht selten sein. Bisher hatte ich keine Veranlassung, denselben auf seine Reinheit zu prüfen, da die physikalischen Erscheinungen nichts zu wünschen übrig liessen. Kürzlich erhielt ich nun 1 Pfd. Balsamum peruvianum aus demselben reellen Droguengeschäft, aus welchem ich denselben immer erhalten hatte, doch war derselbe so auffallend dünnflüssig, dass ich eine allgemeine Probe vornahm, obwohl der Geruch sich als durchaus befriedigend erwies. Ein Gramm des frisch erhaltenen, dünnflüssigen Perubalsams wurde in einem porzellanenen Mörser mit 4 bis 5 Tropfen Acid. sulfuric. pur. angerieben, worauf ich eine violettgefärbte schmierige Masse erhielt. Hierauf nahm ich 1 Grm. des noch vorräthigen und dickflüssigen Perubalsams, rieb denselben auch in einem Mörser mit 5 Tropfen Acid. sulfur. pur. an, worauf ich eine zähe, knetbare Masse erhielt, welche nach dem Erkalten sich mit dem Pistill ganz aus dem Mörser herausnehmen liess und fast Pillenconsistenz hatte; die Farbe war graubraun. Die Schwefelsäure verwandelt das Cinnameïn, von welchem im

Perubalsam 69% sind in Harz, wodurch eine härtere Consistenz erhalten werden muss, wenn der Perubalsam die nöthige Menge davon enthält, wohingegen bei Verfälschung mit Ricinusöl oder Copaivabalsam durch HO, SO^3 eine schmierige Masse von salbenartiger Consistenz erhalten wird.

Behufs noch speciellerer Prüfung verweise ich auf Nr. 33 der pharmaceutischen Zeitung vom 23. April 1870, Seite 200; übrigens hat sich mir diese einfache Probe stets als stichhaltig erwiesen.

II. Botanik und Pharmacognosie.

Ueber Manna-Sorten des Orients.

Von Prof. A. Haussknecht in Weimar.

Die weiten, ausgedehnten trocknen Hochebenen und Gebirge Persiens sind es hauptsächlich, deren Vegetation eine Menge verschiedener Secretionen liefert, theils spontan, theils durch Insektenstiche, theils auch durch Menschenhand. Hier will ich nur die wichtigsten Manna-Sorten des Orients besprechen. Freilich können wir uns auch noch heute, wie s. Z. die Juden bei manchem dieser Manna genannten Produkte fragen: Man-hu? was ist das? denn in den allerwenigsten Fällen gelang es einzelnen Reisenden, solche Exsudate selbst zu beobachten, da dieselben nicht überall, sondern nur districtweise und da auch nicht einmal jedes Jahr auftreten, wodurch deren Erkenntniss nicht wenig erschwert wurde; daher vieles einander Widersprechende in den betreffenden Werken.

1) Manna quercina.

= Küdret halwa der Türken (woraus der türkischen Sprache unkundige Reisende den verstümmelten Namen „Trehala“ gemacht, von dem dann weiter die Chemiker den Namen ihrer „Trehalose“ abgeleitet haben), i. e. Himmelssüssigkeit. Entsteht auf den Blättern und an den Cupulis der Eicheln durch Stich eines Coccus von weisser Farbe (ob Coccus manniparus?) auf verschiedenen Formen von Quercus Vallonia und Q. persica J. et Spach. in Kurdistan. Im August werden die Wälder strichweise von diesen weissen Blattläusen überfallen, durch deren Stich sich die Blätter wie mit einem feinen Mehlthau bedecken, der dann zu wasserklaren Tropfen von sehr süssem Geschmack

zusammenfliesst; die abfallenden Tropfen bedecken und befeuchten in kurzer Zeit den ganzen Erdboden unter den Bäumen, wo es dann aussieht als wäre Syrupus simplex ausgeschüttet worden. Die reinste Sorte wird erhalten indem man grosse Leinentücher unter die Bäume legt, auf welche nun die Tropfen fallen, die beim Austrocknen eine Krümelzucker ähnliche Masse von schmutzigweisser Farbe zurücklassen. Doch diese kommt nicht in den Handel.

Zur Gewinnung der zum Hausgebrauche oder für den Handel bestimmten Sorte versammelt sich Jung und Alt in den betreffenden Bergdistricten und sammelt die mit dem Exsudat befallenen Blätter jener Eichen, die fein gewiegt nun eine grau-grünliche Masse darstellen, durch den Zuckersaft zusammengebacken. Auf diese Weise zubereitet hält sie sich Jahre lang. Soll jedoch der süsse Stoff in der Haushaltung bald verbraucht werden, so wird im Walde in Kesseln Wasser erhitzt und es werden gleich ganze Zweige hinein gehalten, wodurch ein braunes Zuckerwasser entsteht, das dann zur Syrupsconsistenz verdampft wird. Nun verbraucht man es entweder in dieser Syrupform als Zusatz zu den Speisen, oder es wird noch weiter zur Roob-Consistenz abgedampft, mit Mehl versetzt, worauf lange c.c. 4′ breite Leinwandstreifen dick damit bestrichen und auf den Dächern zum Trocknen der Sonne ausgesetzt werden. Diess wird so oft wiederholt, bis die Fladen hinreichend dick erscheinen, die sich dann mittelst Bestreichen mit warmen Wasser leicht von der Leinwand loslösen. Diese Masse heisst Pekmes.

Auch die Kerne der welschen Nüsse, kettenartig an Fäden aufgereiht und in die dicke Masse wiederholt eingetaucht, bilden unter dem Namen „Dschewis“ = Nusswürste ein im Orient beliebtes Confect.

In gleicher Weise wird auch der eingedickte Saft der Weintrauben und der Maulbeeren verwendet, doch nur von den Garten- und Feldbau treibenden, mehr angesiedelten Völkern, während die Ausbeutung der Eichenwälder mehr den nomadisirenden Stämmen zufällt.

2) Ges-engebin oder Gesendschebin.

Unter diesem Namen findet man auf allen persischen Bazaren runde weisse Kuchen von cc. 2'' Durchmesser bei ½'' Dicke, deren Hauptbestandtheil eine Manna ist, die in den Bergdistricten Tschuharmahall und Feridan, namentlich bei dem Städtchen Chonsar, im S. W. von Ispahan, erhalten wird. Die Abstammung dieser Manna lag lange Zeit im Argen, woran wohl z. Th. ihr Name schuld war: Ges bedeutet nemlich die Tamariske und engebin = Honig. —

Thatsache ist aber, dass alle in Ispahan zu dem im ganzen Lande sehr beliebten Confecte verwendete Manna von Astragalus-Sträuchern abstammt (Astragalus florulentus Boiss. und Haussk. und Astragalus adscendens Boiss. und Haussk.). Die beste Sorte, Ges Alefi oder Ges Chonsari genannt, wird im August erhalten, durch das erste Abklopfen der wie mit Mehlthau belegten Zweige; das Exsudat bäckt dann zu einer schmutzig weissgrauen sehr zähen Masse zusammen.

Geringere Sorten werden durch Abkratzen der Stengel erhalten und sind hierdurch vielfach verunreinigt.

Die gereinigte Masse wird mit Eiweiss geschlagen, mit Mandeln, Pistazien und verschiedenen Gewürzen versetzt, in Fladen geformt und bei mässiger Wärme gebacken, worauf diese mit Mehl bestreut, oft auch noch zwischen Kätzchen von Salix Medemii Boiss. (bidmischk der Perser d. i. Moschusweide) gelegt werden, um ihnen Aroma zu geben, und dann als sehr gesuchter Handelsartikel durchs ganze Land zu gehen. Bei Besuchen bei persischen Grossen wurden mir davon grosse Schüsseln voll vorgesetzt und mir dann ins Haus nachgeschickt, theils aus Höflichkeit, hauptsächlich aber desshalb, weil durch mein Berühren die ganze Schüssel als unrein angesehen wurde, weil ich Europäer sei. — Auf Tamarix selbst konnte ich in Persien keine Exsudate wahrnehmen, obgleich mir von verschiedenen Seiten versichert wurde (auch von Dr. Polak in Wien), dass östlich von

Ispahan, wo sich der Zenderud in der Wüste verliert, dieselbe Manna ausschwitze, jedenfalls aber in so geringer Menge, dass sie nicht gesammelt wird.

Im schwülen Blachfelde Chusistans, so wie um das benachbarte Bassorah hingegen sollen solche Ausscheidungen auf den Tamarisken häufiger vorkommen.

Obgleich Tamarix mannifera Ehrenb. (Tamarix im arabischen tarfa, im persischen ges genannt) sich fast in ganz Persien findet, namentl. im südl. Persien häufig auftritt, sodann in Affghanistan, im steinigen Arabien bis zum oberen Aegypten und Nubien vorkommt, so finden sich doch nur stellenweise (z. B. am Sinai) Exsudationen auf derselben und auch nicht jedes Jahr, da sicher das Clima einen grossen Antheil an der Bildung derselben hat.

Jedenfalls aber ist die Mannabildung nicht auf die eine Species beschränkt, wie auch die Astragalus- und Eichenmanna sich auf verschiedenen Arten bildet. (Man vergl. Pharmacopoea persica, Lutetiae Parisiorum 1681, S. 359, Guezengebin und S. 361, Nr. 373. Schakar el Mascher).

3) Ter-engebin = Feuchthonig (Alhagi-Manna).

Ein Exsudat von Alhagi Maurorum, einer stachligen Pflanze, die bei den Arabern el haj genannt wird, woraus der botanische Name Alhagi gebildet wurde; gewöhnlich heisst sie bei den Beduinen uschtor char = Kameelsdorn.

Don war so überzeugt, dass diese die biblische Manna sei, dass er sie Manna hebraïca nannte; unmöglich aber konnten die Juden dieses Laxans als Nahrungsmittel gebrauchen. Sie ersetzt den Persern unsere, ihnen unbekannte Manna calabrina, daher ist sie auf allen Bazaren zu finden. Sie bildet einen Bestandtheil vieler persischer Arzneimittel und zieht leicht Feuchtigkeit an, daher ihr Name. Sie kommt stets in kleinen thränenartigen Körnern in den Handel, mehr oder minder mit den reifen Schoten der Alhagi Maurorum gemischt. Obgleich Alhagi von N.

Indien bis Syrien häufig auftritt (namentl. in den mesopotamischen und persischen Wüsten wegen ihres geselligen Wuchses weite immergrüne Oasen bildet), so kommt die Mannasecretion doch nur in Chorassan in solcher Menge vor, dass sie von dort allein in den Handel gebracht wird. In der Salzwüste von Kum, zwischen Ispahan und Teheran, kommen Exsudationen nur in gewissen Jahren vor.

4) Bid chischt = Weidenexsudat.

Entsteht auf den Blättern der Salix fragilis in einigen Gegenden Persiens, kommt mit Mehl gemischt in den Handel und bildet braune gestaltlose Stücke.

5) Manna auf Pyrus glabra Boiss.

Wurde von mir vielfach in Luristan beobachtet in einer Höhe von 8000 Fuss über dem Meere, ganz ähnlich wie die Eichenmanna. Auch hier war alles mit weissen Blattläusen besetzt. Beim Durchreiten der Wälder von Dalun, die meist aus Pyrus glabra bestehen, waren wir ganz überzuckert, der Bart zusammengeklebt u. s. w. Die Luren tauchen die Zweige mit den Blättern in heisses Wasser und bereiten daraus einen dicken Syrup.

6) Manna auf Scrophularia frigida Boiss.

Im Bergthale Delli Bau in Luristan waren die Stengel dieser Pflanze mit taubeneigrossen Stücken einer gallertartigen Manna behangen, von grünlich-schwarzer Farbe und eigenthümlichem süssen Scrophulariageschmack.

7) Manna auf Cedrus Libani.

Im Taurus und Libanon; der auf Larix europaea vorkommenden Manna brigantiaca ähnlich.*)

---

*) Der Cedernmanna geschieht schon in den Hippokratischen Schriften Erwähnung. *H. L.*

8) Schir-chischt.

Eine weissliche Masse, das Exsudat von Cotoneaster nummularia Fisch. et Mey., so wie von Atraphaxis spinosa, einem niedrigen Strauche mit vielen in einander geschlungenen ruthenförmigen Zweigen. Kommt hauptsächlich aus Herat in den Handel, findet sich jedoch auch bei Teheran am Elbursgebirge vor.

9) Scheker tighal = Thierzucker.

Unter diesem Namen kommt auf den persischen Märkten eine allgemein und mit Erfolg gegen Husten angewandte Substanz vor, die man auch Manna nennt. Die persische Pharmacopöe Tuhfet el mumenin nennt es die Hülle eines Thieres, der Fliege ähnlich, welches an den Stacheln einer Pflanze wie die Seidenraupe aus Schleim sein Haus webt und und darauf stirbt. „Est emolliens et leniens acrimoniorum et ardoris humorum utile contra siccitatem pectoris et tussim."

Die feste harte Hülle ist oval oder rundlich von Aussen mit unregelmässigen körnigen Knötchen dicht besetzt, von schmutzig weisser Farbe. An der Seite, wo die Hülle am Stengel aufsass, ist eine längliche Oeffnung, durch die man in dem ovalen glatten Inneren entweder eine vertrocknete Larve oder einen Käfer findet. Nach Untersuchungen des Herrn von Frauenfeld in Wien ist es Larinus maculatus Faldermann. Einer Pariser Analyse zufolge ist in den Hüllen ein eigenthüml. Mannit „Tihalin" enthalten.*)

Ich fand diese Puppen-Cocons, die frei am Stengel oder auf den von den Blüthen befreiten Blüthenboden von Echinops candidus Boiss. aufsitzen, im Spätsommer in den unbebauten Steppen von Teheran und Kum. Doch auch im östlichen Persien kommen sie häufig vor, wo sie fleissig eingesammelt werden. Sicher lebt die Larve im Innern des Echinops-Stengels oder in dessen Blüthen, bis sie zur Ver-

---

*) Sollte Herr von Frauenfeld hier Berthelot's Trehalose mit dem Namen Tihalin bezeichnet haben? *H. L.*

wandlung nach Aussen geht und nun erst die coconartige Umhüllung bildet.

Die Araber nennen diese Substanz scheker el aschaar, die Perser wie gesagt scheker tighal, beides bedeutet Thierzucker. Den Käfer nennen die Perser güldigül. Längs dem persischen Meerbusen kommt dieser Käfer häufig vor und zwar auf Callotropis procera R. Br., wie in Chusistan um Schuster, wo diese prachtvolle Pflanze Kaloleb, um Dalaki, wo sie chaerk genannt wird. Ferner kommt diese Pflanze, sowie der Käfer von Bender Abbas bis nach Indien hin vor. (Vergl. Pharmacopoea persica p. 361. Nur sind die Calotropis-Blüthen, die hier gemeint sind, nicht blau, sondern blassrosenroth. Der Name cher-sachre = Eselstod, von dem weiter unten in Artikel die Rede ist, hat hiermit nichts zu thun, denn er bezieht sich auf Nerium Oleander).

10) Biblische Manna.

Eine ebenfalls Manna genannte Substanz ist eine Flechte, Chlorangium Jussuffii, die in den Wüsten von Seïstan und bei Tebbes häufig auf dem Boden vorkommt. In Zeiten von Nahrungsmangel wird dieselbe von den Einwohnern gemahlen und zu Brod verbacken. Sie ist häufig auf den Bazaren von Ispahan und Teheran unter dem Namen Schirsad i. e. mehr Milch zu finden, weil ihr Genuss die Milch bei den Frauen vermehren soll.

Was nun die biblische Manna anlangt, so kann ich mir darunter nur eine solche oder eine ihr doch ähnliche Flechte vorstellen; (mir ist nicht bekannt, ob diese Flechte auch in der Sinaïwüste vorkommt), die auch das scheinbar Wunderbare in der biblischen Darstellung sehr gut erklärt. Etwas Uebertreibung muss man den Orientalen zu gute halten, behaupten sie ja doch noch heute, dass diese Manna vom Himmel falle. Dass die Juden ihre Manna nur am Morgen, wenn der Nebel verschwunden war, sammelten, ist klar, weil dann die durch die Feuchtigkeit angeschwollenen Flechten leicht sichtbar waren; nach längerer Einwirkung der Sonnen-

strahlen aber (2. Mos. 16. 21) schmolz sie, was wohl eine falsche Uebersetzung ist, es hätte heissen müssen: „verschwand sie," indem die austrocknende Flechte sich zusammenkrümmt und sich mechanisch mit Erde umhüllt. Aus 4. Mos. 11. 7—9 ersieht man, dass die Manna eine trockene, feste Substanz sein musste, da sie in Mühlen gestossen wurde. Dass die Manna sich nur in stets uncultivirt gewesenen Wüsten fand, wo sich Flechten nur in grosser Menge bilden konnten, geht aus Josua 5. 12. hervor, weil dieselbe bei Annäherung an cultivirte Gegenden aufhörte. Dass die Flechte unausgetrocknet in grossen Massen aufgehäuft, sofort sich erhitzen und verderben musste, ist selbstverständlich.

Auch die Geschmacksangabe der Bibel passt nur hierher „wie Semmel mit Honig," obgleich es richtiger gewesen wäre, wenn diese Stelle mit „wie süsses Mehl" oder „wie süsses Brod" übersetzt worden wäre, denn Semmeln kannten sie ja damals ebensowenig als heute.

Da Ehrenberg Manna-Ausschwitzungen auf Tamarix in den Schluchten des Sinaï beobachtet hat, so hat man seitdem allgemein und mit ziemlicher Bestimmtheit angenommen, dass diese auch die Manna der Juden gewesen sei. Allein die Eigenschaften dieser Manna widersprechen den Angaben der Bibel vollständig. Auch ist es gar nicht denkbar, dass die verhältnissmässig so geringe Ausschwitzung einem ganzen Heere zur Nahrung hätte dienen können. Bezieht man aber die Angaben auf diese Flechte, so kann man nicht umhin, nur in ihr die wahre Manna der Juden zu erblicken.*)

Weimar, den 23. März 1870.

---

*) Ueber die chemischen Bestandtheile mehrer dieser Mannasorten werde ich im nächsten Hefte Mittheilungen machen. *H. L.*

Die Unkräuter in den westlichen Pfefferminz-Anpflanzungen Nord-Amerikas.

Von John M. Maisch.*)

In den Verhandlungen der Amer. Pharm. Gesellschaft für das Jahr 1858 (S. 449—459) ist eine werthvolle Abhandl. von Fred. Stearns über die Pfefferminz-Anpflanzungen in Michigan abgedruckt, welche seitdem in viele amerik. und europäische Journale und auch in Werke über Materia medica übergegangen ist. In diesem Aufsatze ist festgestellt, dass das Unkraut dieser Pfefferminzplantagen Erechthites hieracifolia sei, bekannt unter dem gewöhnl. Namen Pferdeschwanz, Kuhschwanz, Feldbesen, bitteres Unkraut und Feuerkraut.

Herr Stearns bestätigt Asa Gray's Angaben, dass Erechthites in feuchtem Gehölz und auf frischen Schlägen wachse, erklärt aber nicht die widersprechende Thatsache, dass dieselbe Pflanze in Pfefferminzpflanzungen auch das zweite Jahr hindurch dauere und von Jahr zu Jahr zunehme. Die Gewohnheit von Erechthites, wie ich sie bei Philadelphia beobachtet habe, ist im den botanischen Werken sicher festgestellt; es erscheint in frischen Boden (in new clearings), besonders wenn der Grund vorher durch Verbrennen des darauf Vegetirenden vorbereitet worden ist, aber es verschwindet von cultivirten offenen Feldern. Dieser Unvereinbarkeiten ungeachtet lag kein Grund vor, an der Richtigkeit der Angaben des Hrn. Stearns zu zweifeln, weil die Pflanze zu leicht zu erkennen ist und die Thatsachen mit Sicherheit festgestellt sind.

Im vergangenen October überliessen mir die Herrn Powers und Weightmann ein Schreiben des H. C. A. Ensigne aus Centreville, Michigan, zugleich mit zwei Pflanzen, welche sich als Erigeron canadense Linn. und Erechthites hieracifolia Raf. ergaben und auch

*) Vom Hr. Verfasser als Separatabdruck aus American Journal of Pharmacy, March 1870 erhalten.

von Herrn Ensigne richtig so benannt wurden, welcher, um dessen eigene Worte zu gebrauchen, mit der Botanik nicht vertraut ist. Derselbe bemerkt weiter in seinem Briefe: „Pfefferminze auf neuem Boden wachsend ist bald von dem ächten Feuerkraut (Erechthites) frei; aber der Füllenschwanz (Erigeron), gewöhnlich bei den hiesigen Farmers als fireweed bekannt, ist weit mehr in unsern Minzefeldern vorherrschend, und ist gewöhnlich die Ursache, wesshalb das Oel „Unkrautöl" genannt wird; doch mag es zuweilen auch Erechthites enthalten und hier und da auch das Destillationsproduct von Ambrosia artemisiaefolia Linn., (Roman wormwood oder Rag-weed).

Die Droguisten in der Nachbarschaft des Herrn Ensigne behaupteten, dass er in Benennung der Pflanzen unsicher sei; sie vertrauten auf das Dispensatorium der U. St., auf die Bestimmungen der Stearns'schen Abhandlung, der wahrscheinlich dieses Unkraut niemals selbst in der Pfefferminze wachsen sah und es einfach nach Gray so nannte, dessen Botanik die gewöhnlichen am meisten bekannten Namen enthält.

Herrn Stearns Irrthum führte zu den anderen Irrungen; aber es ist zu bedauern dass es Apotheker giebt, welche nicht so viel Interesse für medicinische Botanik besitzen, um sich geschickt zu machen ein Erechtites von einem Erigeron zu unterscheiden.

Da ich mich einmal in die Sache eingelassen, correspondirte ich mit Hrn. Ensigne, welcher in der Pfefferminzregion lebt und selbst solche baut; er antwortete mir mit grosser Bereitwilligkeit auf verschiedene Fragen, und weil er in der That ein sorgsamer und feiner Beobachter ist, so wird es das beste sein, einige seiner brieflichen Mittheilungen, vom 4. Nov. 1869 hier abdrucken zu lassen, um die Irrthümer Anderer zu corrigiren.

Das Erigeron, schreibt er, ist im nördl. Ohio und in dessen Nähe als Pferde-, Mähren-, Füllen- und Kuhschwanz bekannt und hat auch noch den Namen von Feuerkraut (fireweed) in diesen Gegenden erhalten. Es wächst nicht allein in der Pfefferminze, sondern auch in den Weizenstoppeln und

auf den Weiden. In den letztern wächst es kräftiger das erste Jahr, nachdem die Kornernte vom Lande gewonnen ist und während die Saat licht ist. Ich habe es in diesem Jahre auf einer alten Rasenweide in vollem Wachsthum gefunden.

Das „Junigras“ (ein wahres Gras, dessen botan. Namen ich Ihnen nicht sagen kann), welches zuweilen in der Minze wächst, giebt nur sehr wenig flüchtiges Oel. Ich schnitt dieses Jahr ein Minzefeld im 3. Jahre, welches reichlich beide, rothen und weissen Klee beigemengt enthielt, aber ich denke dass der Klee bei der Destillation nichts ausgiebt. Andrerseits liefert Erigeron fast zweimal so viel als dasselbe Volumen Minze gewöhnlich giebt. Ausserdem habe ich Pferdeampfer (horsesorrel, etwa Rumex acetosella? oder Oxalis stricta?) beobachtet und „Ragweed“ (Ambrosia artemisiaefolia), und in einem Felde fand ich Sassafrass-Schösslinge (welches letztere einen guten Theil der Verfälschungen des Oeles liefern muss), letztere mögen jedoch als selten bezeichnet werden.

Erechthites wird in Minzefeldern gefunden, aber nur in frischem Land und in diesem nie vor dem Schnitt, und in solchen Feldern findet es sich in der Minze des ersten Jahres um die Stumpen herum, auf rohen Plätzen und an Stellen welche gebrannt werden sollen. Ich vermuthe, dass Erechthites auch im zweiten Jahre und in den folgenden Jahren dort wächst, aber man hat keine Notiz davon genommen. Es mag sein, dass im ersten Jahre Erigeron niedergehalten wird; da nun die Farmer für Minze neues Land benutzen, da sie dabei verhältnissmässig die wenigste Arbeit haben, so ist Erechthites das hauptsächlichste Unkraut, namentl. da wo Holz verbrannt wurde. Aber bei den späteren Schnitten der Minze ist bessere Gelegenheit zur Entfernung des Erechthites gegeben, und dann bleibt Erigeron die Hauptursache der Verunreinigung; als „Weedy oil“ ist dann (wenigstens bei uns) ein solches gemeint, welches Erigeronöl enthält.

Die Oele sind oft durch den Rost der Kochgefässe und Röhren gefärbt, oder in Folge zu starker Erhitzung oder

weil die Minze zu grün oder jung geschnitten wurde. — Früher, wo kupferne Destillirgeräthe im Gebrauch waren, erschien das Oel milchig und wurde alles durch Papier filtrirt. Das meiste Oel wird (gewöhnlich nach New York) hinweg geschickt ohne eine neue Destillation erlitten zu haben; nur hier und da wird ein übelaussehendes Oel umdestillirt, oder durch Thierkohle und Sand filtrirt, wobei es alle Farbe verliert. Ich habe nicht gehört, dass irgend ein anderer Process, das Minzöl zu restificiren, vorgenommen werde."

Die Belehrung aus diesem Briefe ist von grossem Interesse, und wenn Herr Ensigne seinen Vorsatz ausführt, mir Proben der verschiedenen Oele zu senden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass einige chemische Reactionen an ihnen beobachtet werden, die zur Entdeckung der gebräuchlichen Verunreinigungen dienen können.

Der Punkt, welcher nun unwidersprechlich feststeht, ist, dass Erigeron canadense die Pest der westlichen Pfefferminzfelder genannt werden muss; die Beimengung ihres Oeles zu dem der Pfefferminze erklärt verschiedene Umstände. Unser amerikanisches Pfefferminzöl wird in beträchtl. Mengen nach Europa ausgeführt, aber es erhält nicht den Preis des europäischen Oeles, welches viel feiner ist als das unserige. Eine sorgfältige Destillation des ausgelesenen frischen Krautes und eine darauffolgende sorgsame Rectification würde diesem Mangel abhelfen.

Reines rectificirtes Pfefferminzöl, der Luft ausgesetzt, verdickt sich nur langsam, während das meiste american. Oel in verhältnissmässig kurzer Zeit die Consistenz von fettem Oel durch Harzbildung annimmt.

Dies ist wohl eine Folge der Gegenwart des Erigeronöls; das letztere, wenn es in theilweise gefüllten Gläsern, welche gelegentlich einmal geöffnet werden, aufbewahrt wird, nimmt dicke Consistenz an und bildet zuletzt einen durchsichtigen Firniss.

Käufliches Erigeronöl ist nur wenig wirksam gegen Jodpulver; es verhält sich dagegen dem Pfefferminzöl ähnlich, und man kann desshalb seine Gegenwart durch Jod

nicht entdecken. Eine gute Probe für die Nachweisung dieser Verunreinigung ist noch aufzufinden; sobald wir sie besitzen, werden die Pfefferminzbauer wohl finden, dass es besser sei, reines Erigeronöl und reines Pfefferminzöl zu erzeugen und für das letztere bessere Preise als bisher zu erzielen.

Das Erigeronöl würde ebenfalls einen annehmlichen Preis erhalten, wenn es mehr in arzneilichen Gebrauch käme. Es mag hierbei noch erwähnt werden, dass Erigeron canadense eins der Nordamerikanischen Unkräuter ist, welche über die ganze Erde sich ausgebreitet haben.

H. L.

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Untersuchungen über das Bromkalium in Beziehung auf seine Darstellung in reinem Zustande.

Adrian hat zehn Proben von käuflichem Bromkalium untersucht, von denen nur eine für den medicinischen Gebrauch verwendbar erschien. Die anderen neun enthielten eine ganze Reihe von Verunreinigungen und zwar freies Alkali, Alkalicarbonat, Jodkalium, Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumbromat, in Summa 10—15 %. Chlorkalium ist die hauptsächlichste Verunreinigung des käuflichen Bromkalium und kommt bis zu 30 % in letzterem vor. Hierbei muss bemerkt werden, dass oft gerade die best aussehenden Proben die unreinsten sind. Fragt man sich, ob die Verunreinigungen, welche in dem Bromkalium gefunden werden, absichtlich demselben hinzugefügt werden oder durch eine fehlerhafte Darstellungsmethode dasselbe begleiten, so genügt es, sich der für das Bromkalium üblichen Darstellungsmethode im Grossen zu erinnern, um zu begreifen, wie dasselbe alle die oben genannten Substanzen enthalten kann.

Um Bromkalium im Grossen darzustellen wird ein Chlorstrom in die Mutterlaugen gewisser Salinen geleitet, in denen sich das Brom als Bromcalcium und Brommagnesium findet, gemischt mit geringen Mengen der Jodmetalle derselben Basen. Die Mutterlaugen färben sich durch das frei werdende Brom intensiv braun und werden hierauf mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung bringt man mit Kalilauge zusammen, Bromkalium und bromsaures Kali bilden sich, von denen letzteres durch Glühung in Bromkalium übergeführt wird. Durch Auflösen und Krystallisation erhält man so das käufliche Bromkalium. Dies ist die einfachste Darstellungsmethode des Bromkalium. Woher kommen nun die vielen fremden Substanzen in das Bromkalium? Beim Einleiten von Chlor in die oben erwähnten Mutterlaugen bilden sich auch Chlorbrom und Chlorjod neben freien Jod und Brom und gehen in den Aether mit Leichtigkeit über. Andererseits enthält die angewandte Kalilauge oft nicht unerhebliche Mengen von

Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, sodass also schliesslich ein Bromkalium resultirt, welches neben Jod- und Chlorkalium, Kaliumsulfat und Kaliumbromat enthält. Letzteres wird durch die folgende Glühung entfernt, wenn auch nicht ganz vollständig, was bei der Darstellung im Grossen schwierig ist. Ebenso lassen sich nur theilweise Kaliumsulfat und Kaliumchlorid durch Krystallisation von dem Bromkalium trennen, gar nicht das Jodkalium.

Man muss desshalb das zur Darstellung des Bromkalium in Anwendung kommende Brom jod- und chlorfrei machen. Nach Adrian geschieht dies folgendermaassen. Man schüttelt das Brom mit Wasser und etwas Aether. Das Chlorbrom löst sich leicht in Aether und zersetzt sich mit dem Wasser in HCl und in Brom. Mehre Waschungen scheiden das Chlor aus. Darauf schüttelt man das Brom mit Stärkekleister und destillirt dasselbe. In chlor- und schwefelsäurefreier Kalilauge gelöst wird das erhaltene Gemenge von Kaliumbromid und Kaliumbromat geglüht, der Rückstand in destillirtem Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht. Das so erhaltene Bromkalium hat die für die medicinische Anwendung genügende Reinheit. (*Journal de pharm. et de chimie. Januarheft 1870.*). *Sch.*

Ueber die Anwendung von Schwefelkohlenstoff bei der Darstellung fetter medicinischer Oele.

Im Jahre 1856 gab Millon in einer Arbeit über „die Natur der Parfüms und über einige in Algier zu cultivirenden Blumen“ an, dass durch Extraction mit Aether oder Schwefelkohlenstoff das in den Blumen enthaltene, nicht flüchtige Princip gewonnen werden könnte. Die Industrie verwerthete diese Entdeckung in grossartiger Weise und die früher gebräuchliche Methode der Extraction der Blüthen mit Fetten und fetten Oelen verschwand bald vollständig. J. Lefort hat nun diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs, mit Leichtigkeit die flüchtigen und färbenden Stoffe und zum Theil auch die Salze der Alkaloïde aus den in der Pharmacie zur Darstellung der fetten Oele gebräuchlichen narkotischen Kräuter auszuziehen, benutzt, um äusserst wirksame Arzneistoffe darzustellen. In eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel bringt man 1 Theil des frisch gepulverten und vollständig

trocknen Krautes mit drei Theilen gereinigten Schwefelkohlenstoffs zusammen und schüttelt das Gemisch bisweilen.

Der gewöhnliche im Handel vorkommende CS^2 kann nicht verwendet werden; derselbe wird mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen und über den hundertsen Theil seines Gewichtes Mandelöl abgezogen. Der so gereinigte CS^2 besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Nach zweitägiger Maceration und nach Klärung der Flüssigkeitsschicht, giesst man letztere ab und ersetzt dieselbe durch ein gleiches Volumen frischen CS^2. Dasselbe Verfahren wiederholt man noch ein bis zweimal und hat dann das Pulver fast vollständig erschöpft. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und der CS^2 abdestillirt; den erhaltenen Rückstand erwärmt man in einer Schale auf dem Wasserbade, um jede Spur von CS^2 zu entfernen. Lefort erhielt aus

je 100	Grm.	Fol.	Digitalis	2,89	Grm.
„	„	„	„ Belladonnae	3,06	„
„	„	„	„ Hyoscyami	3,24	„
„	„	„	„ Stramonii	2,96	„
„	„	„	„ Aconiti	3,21	„
„	„	„ Herb.	Conii	3,18	„

also circa 3,0 aus 100 Grm.

Da nun die oben erwähnten Pflanzentheile beim Trocknen $^3/_4$ ihres Gewichtes verlieren, so enthalten 100 Grm. der frischen Pflanzentheile nicht mehr als 0,75 Grm. der in CS^2 löslichen Substanzen. Lefort hat gefunden, dass die durch CS^2 ausgezogenen Extracte als Componenten enthalten:

1) eine fette Materie,

2) Chlorophyll in dieser gelöst und von eminenter tinctorialer Kraft,

3) einen jeder einzelnen Pflanze eigenthümlichen Riechstoff,

4) eine oder mehre organische Basen als Salze, wie dieselben in der Pflanze enthalten sind.

Die Consistenz dieser von Lefort „extraits sulfocarboniques“ genannten Pflanzenauszüge ist butterartig, dieselben schmelzen bei circa 30°, haben eine tiefgrüne Farbe, geben mit Wasser erhitzt nur die organischen Salze ab, lösen sich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, in den flüchtigen und fetten Oelen, am leichtesten aber in CS^2. Kali- oder Natronlauge löst die Alkaloïde, verseift aber nicht die fette Materie. Dass wirklich in den erhaltenen Pflanzenextracten die betreffenden Alkaloïde enthalten sind, hat Lefort durch physiologische Versuche, welche er mit Thieren anstellte, bewiesen. Will man nun vermittelst dieser Pflan-

zenextracte die officinellen narkotischen fetten Oele darstellen, so braucht man nur 1 Theil des Extracts in 200 Theile Olivenöl zu lösen. Man verfährt am besten so, dass die bestimmte Menge Extract zuerst in wenig Oel in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gelöst wird und dass man dieser Lösung den Rest des Oels hinzusetzt.

Lefort hat auch aus nicht narkotischen Pflanzentheilen derartige Extracte dargestellt, z. B. aus Flor. Chamomill. und gute Resultate erhalten. Fette medicinische Oele, welche durch Ausziehen verschiedener Pflanzentheile gewonnen werden, können ebenfalls auf die oben angegebene Art dargestellt werden. Man zieht das gepulverte Gemisch der Pflanzentheile mit CS^2 aus und löst das erhaltene Extract in Olivenöl. (*Journal de pharm. et de chemie. Februarheft 1870.*).

Sch.

Prüfung des Wachses nach V. Kletzinsky.

Der 3mal billigere Bezug des japanesischen Pflanzenwachses (Cera anglica, von Rhus succedaneum) verlockt zu ausgiebigen Fälschungen des Bienenwachses. Theils die physikalische Controle, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt ist, theils das chemische Verhalten gegen Boraxlösung gestattet eine genaue und zuverlässige Prüfung. Kocht man nemlich Bienenwachs mit einer in der Kälte concentrirten wässrigen Lösung von zweifach borsaurem Natron und lässt hierauf in der Kochproberöhre ruhig erkalten, so scheidet sich die Flüssigkeit in 2 völlig getrennte Schichten. Die untere Schicht ist nur wenig getrübte flüssige Boraxlösung, die obere aber erstarrt zu einem festen Wachskuchen.

Behandelt man Pflanzenwachs ebenso, so entsteht eine opake, weissliche, bleibende Wachsmilch, die sogar technisch zum Imprägniren vieler Stoffe mit Wachs verwendet werden kann. Bei Gemengen beider Wachsarten entsteht ein entsprechend geringerer und weicher Wachskuchen, während die Boraxlösung mehr oder minder milchig erscheint.

	Echtes Bienenwachs.	Japanesisches Pflanzenwachs.
Specifisches Gewicht	0,98	0,97
Schmelz - (Erstarrungs) Punkt	60 bis 70° C.	40 bis 45° C.
Siedepunkt	280° C.	250° C.

	Echtes Bienenwachs.	Japanesisches Pflanzenwachs.
Lösliche Theile in kaltem Weingeist von 90 Vol. Proc.	5 Proc. Cerolin.	nichts.
Lösl. Theile in siedendem Weingeist von 90 Vol. Proc.	70 Proc. Cerin (= palmitinsaurem Melissyloxyd)	100 Proc. palmitinsaures Glyceryloxyd.
Unlösl. Theile in demselben	25 Proc. Myricin (= Cerotinsäure)	keine.
Verhalten gegen siedende wässrige Boraxlösung	ein Wachskuchen und keine Wachsmilch	eine Wachsmilch und kein Wachskuchen.

Eine Wachssorte also, spec. leichter als 0,98, noch unter 60° C. flüssig bleibend, von welcher siedender Weingeist von 90 Vol. Proc. Alkoholgehalt mehr als 75 Proc. des fragl. Wachses löst und die mit Boraxlösung eine Wachsmilch liefert, ist entschieden mit Cera japonica (sive C. anglica) verfälscht. (*Pharmaceut. Post, Nr. 6. S. 101; Wien d. 16. März 1870.*). *H. L.*

Ueber den Coniingehalt der reifen und unreifen Früchte von Conium maculatum.

Prof. v. Schroff hat eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen er zu folgenden Resultaten gelangte: 1) die unreifen Früchte der einjährigen Coniumpflanze besitzen das wirksame Princip, Coniin, in geringster Menge; 2) die unreifen, in ihrer Entwickelung aber bereits vorgeschrittenen und der Reife nahen Früchte der zweijährigen Pflanze des gefleckten Schierlings sind an Coniin am reichsten; 3) die vollkommen reifen Früchte von Conium maculatum, welche nur der zweijährigen Pflanze zukommen, stehen bezüglich des Grades ihrer Wirksamkeit zwischen den unreifen Früchten der einjährigen und denen der zweijährigen Pflanze mitten inne. (*Wien. ärztl. Wochenblatt 1870, 1, aus demselb. im Jahrb. f. Pharm. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 87.*). *C. Schulze.*

Prüfung von Chininsulfat auf Salicinverfälschung.

C. M. Sondén empfiehlt zur Chininprüfung auf Salicin von Salpetersäure freie Schwefelsäure zu verwenden, da bei Gegenwart von ersterer die Salicinreaktion nicht eintritt. Rauchende und arsenhaltige Schwefelsäure wirken wie reine. (*Upsala Läkare fören. Förh. Bd. 3. p. 707.; aus denselb. im Jahrb. für Pharm. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 86.*). *C. Schulze.*

Ueber die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn.

In einem früheren Referate sind die Ergebnisse einer Untersuchung von Matthiessen und Wright über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Morphin mitgetheilt worden. Dieselben Chemiker haben jetzt weitere Versuche über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn angestellt. Das Codeïn ist dem Morphin homolog und differirt in seiner Zusammensetzung von dem Morphin nur um CH^2.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Morphin lässt Wasser austreten und eine neue Base, das Apomorphin sich bilden. Codeïn könnte unter denselben Umständen eine ähnliche Base, das Apocodeïn, geben.

$$\text{Also } \underset{\text{Codeïn}}{C^{18}H^{21}NO^3} = H^2O + \underset{\text{Apocodeïn.}}{C^{18}H^{19}NO^2}$$

oder das Codeïn verhält sich unter diesen Umständen, wie das Narcotin, welches sich in Methylchlorür und in das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base umsetzt. Dies würde die Formel

$$C^{18}H^{21}NO^3 + HCl = CH^3Cl + C^{17}H^{19}NO^3$$

zu erkennen geben. Würde auf diese Art Morphin gebildet, so würde dasselbe weiter in Apomorphin verwandelt werden, sodass die ganze Reaction wäre:

$$\underset{\text{Codeïn}}{C^{17}H^{17}(CH^3)HNO^3} + HCl = CH^3Cl + H^2O + \underset{\text{Apomorphin.}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Matthiessen und Wright erhielten in der That bei der Behandlung von reinem, Morphin freien Codeïn mit Chlorwasserstoffsäure bei 140° das chlorwasserstoffsaure Salz

des Apomorphins. Wahrscheinlich findet indess noch eine intermediäre Reaction statt, indem sich entweder wirklich erst Morphin bildet, welches dann in Apomorphin übergeht, oder es bildet sich ein Homologon des Apomorphins, das Apocodeïn, welches sich dann in Methylchlorür und Apomorphin spalten würde

$$\underset{\text{Apocodeïn}}{C^{18}H^{19}NO^{2}} + HCl = CH^{3}Cl + \underset{\text{Apomorphin.}}{C^{17}H^{17}NO^{2}}$$

(*Annalen der Chem. und Pharm. VII. Suppl. Bd. 2. Heft. 15. Februar 1870.*). *Sch.*

Wasserstoffhyperoxyd

wird neuerdings gegen Diabetes empfohlen. Eine expedite Methode, dasselbe zu bereiten, besteht darin, dass man einen raschen Strom Kohlensäure in destillirtes Wasser leitet und diesem in kleinen Portionen Baryumhyperoxyd zufügt. Man filtrirt und concentrirt unter der Luftpumpe. Die Lösung hält sich besser durch einen geringen Zusatz von Phosphorsäure und Aufbewahrung zwischen Eis und im Dunkeln.

Eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd erhält man auch, indem man Kaliumhyperoxyd (dargestellt durch Erhitzen von Kalihydrat im Sauerstoffstrome) in eine Lösung von Weinsäure bringt und, nachdem der gebildete Weinstein sich abgesetzt, filtrirt. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Vol. XLI. Nr. V. P. 409 ff.*). *Wp.*

Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd, nach V. Kletzinsky.

170 Grm. Baryta caustica crystallisata (BaO,HO + 8 HO) werden mit 30 Grm. chlorsauren Kali (KO,ClO^{5}) in fein gepulvertem Zustande innig gemischt und bei gelinder Hitze geschmolzen; aus der erkalteten und zerstossenen Masse wird mittelst kalten destillirten Wassers alles entstandene KCl ausgelaugt. Der gegen 80 Grm. betragende Rückstand (Baryumhyperoxyd) wird mit 250 Cubikcentimeter destillirten Wasser übergossen, worin vorher 80 Grm. glasige Phosphorsäure in der Wärme gelöst worden

waren.*) Die Metaphosphorsäurelösung muss kalt angewendet und das Gemisch selbst durch etwa 12 Stunden mittelst Eis gekühlt werden.

Nach dieser Frist werden von dem Bodensatze (phosphorsaurem Baryt) gegen 200 Cubikcentimeter klarer Flüssigkeit abgezogen, welche eine concentrirte wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (Thenard's oxydirtem Wasser) ist und welche in neuester Zeit als ein englisches Geheimmittel „Golden-Hair-Wash“ zum Goldbleichen schwarzer und dunkelbrauner Haare am Kopfe gebraucht wird. (*Pharmac. Post, Wien d. 16. März 1870, Nr. 6. S. 101.*). *H. L.*

Ueber die Darstellung der wässrigen Bromwasserstoffsäure.

H. Topsoë hat gefunden, dass die ursprünglich zur Darstellung der gasförmigen Säure angewandte Methode, sich vortheilhaft auch zur Darstellung ihrer wässrigen Lösung benutzen lässt, wenn statt des gewöhnlichen Phosphors amorpher in Anwendung kommt. Der Phosphor wird in einem Kolben mit Wasser übergossen, während man einen Scheidetrichter, welcher in dem den Kolben schliessenden Kork befestigt ist, mit Brom füllt. Durch ein zweifach gebogenes Glasrohr wird der Kolben mit einem zur Hälfte mit Wasser angefüllten, aus drei Kugeln bestehenden Absorptionsapparat verbunden, der auch als Sicherheitsventil wirkt. Das beste Verhältniss zwischen amorphen Phosphor, Brom und Wasser ist 1 Th. Phosphor, 10 Th. Brom, 15 Th. Wasser. Die Einwirkung des Phosphors auf das Brom und Wasser lässt sich, wie bekannt, durch die Formel

$$P + 5\,Br + 4\,H^2O = 5\,HBr + PO^4H^3$$

ausdrücken. Von der angewandten Wassermenge wird eine angemessene Menge in die Kugelvorlage gegossen. Durch Destillation erhält man die wässrige Säure als eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gew. und Procentgehalt fortwährend steigt, bis bei einer Temperatur von 125—126° das Maximum von spec. Gew. und Procentgehalt erreicht wird. Die

---

*) Nach Pelouze lässt sich die PO^5lösung noch besser durch eine Lösung von Kieselflusssäure ersetzen, die gegen 80 Grm. wasserfreier Säure entspricht. Aus den Wasserstoffhyperoxyde scheidet sich dann Kieselfluorbaryum ab.

stärkste Bromwasserstoffsäure, welche durch die Destillation erhalten wird, hat das spec. Gew. 1,490, enthält 48,17% HBr und siedet bei 125 — 125,5°C. (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Mai 1870.*). *Sch.*

Regeneration des zur Chlorentwicklung verwendeten Manganhyperoxyds.

Man beschickt die Blase mit Braunstein und Salzsäure. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, zieht man die zurückbleibende Flüssigkeit ab, neutralisirt die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk und lässt sie sich klären. Dann wird nochmals kohlensaurer Kalk hinzugefügt und zwar doppelt soviel, als zur Ausfällung des Manganoxyduls aus dem Manganchlorür erforderlich ist. Hierauf leitet man einen Luftstrom ein, wodurch sich der anfangs weisse Brei von Manganoxydulhydrat rasch schwarz färbt, indem sich dasselbe in Manganhyperoxyd verwandelt. Man lässt dieses absetzen, zieht die überstehende Lösung von Chlorcalcium ab und bringt den Bodensatz ungetrocknet zu neuer Chlorentwicklung in die Blase zurück. Der Vorgang wird folgendermassen erklärt: Manganoxydul, MnO, verwandelt sich beim Zutritt der Luft in Manganoxyd Mn^2O^3, oder in eine Verbindung von Oxydul und Hyperoxyd = $MnO + MnO^2$, in der jenes die Base, dieses die Säure vertritt. Bei dem vorhandenen Uebermass an Kalk wird aber das Manganoxydul in dieser Verbindung durch Kalk substituirt und das erstere gleichfalls zur Hyperoxydirung disponirt.

Es hat sich gelegentlich dieses Verfahrens herausgestellt, dass die Oxydation von Manganoxydul, wenn es in einer Lösung von Manganchlorür oder eines andern Manganoxydulsalzes suspendirt ist, nur langsam vor sich geht, während bei der Behandlung einer Mischung von Manganoxydul und Kalk, welche in einer Lösung von Chlorcalcium suspendirt ist, die höhere Oxydation mit grosser Schnelligkeit erfolgt. Man erhält in diesem Falle eine dunkel gefärbte Lösung (die sogenannte Portweinsolution der Arbeiter), deren Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist. Der Verfasser vermuthet, sie bestehe aus Kalkmanganit (Kalk mit Manganhyperoxyd), gelöst in basischem Chlorcalcium. (*American Journ. of Pharmacy. Vol. XLI. Nr. VI. p. 538.*). *Wp.*

Ueber eine Verbindung des Chlorals mit Alkohol.

Im November 1869 präsentirten J. Personne und Roussin der Akademie der Medicin in Paris Arbeiten über die Eigenschaften des Chloralhydrats und über dessen Umsetzung in Chloroform im thierischen Organismus. Personne gab an, dass das Chloralhydrat bei 45° C. schmelze und bei circa 100° überdestillire. Roussin dagegen fand den Schmelzpunkt des Chloralhydrates bei 56° C. und den Siedepunkt bei 145°. Letzterer glaubte in einer von ihm vorgeschlagenen Abänderung des von Dumas angegebenen Darstellungsverfahrens eine werthvolle Verbesserung gefunden zu haben und gab an, dass er aus 500 Grm. absoluten Alkohols 400 Grm. Chloralhydrat, d. h. 80% des ersteren erhalten habe. J. Personne erhielt dagegen aus je 100 Grm. Alkohol 185 Grm. reines Chloralhydrat. Die grosse Verschiedenheit, welche sich aus den Angaben beider Chemiker über die Eigenschaften des Chloralhydrats documentirte, veranlasste die pharmaceutische Gesellschaft in Paris eine Commission zu erwählen, die beide Arten von Chloralhydrat einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen sollte. Aus dem umfassenden Berichte dieser Commission geht nun hervor, dass das Chloralhydrat von Roussin eine Verbindung von Chloral mit Alkohol ist und zwar zusammengesetzt nach der Formel $C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2$. Diese Verbindung enthält 54,55% Chlor, schmilzt bei 50° C. und siedet bei 145° C.

Mit Kalilauge behandelt, zersetzt sich dasselbe in Chloroform, ameisensaures Kali und Alkohol, während reines Chloralhydrat natürlicherweise keine Spur von Alkohol erzeugt und 64,3% Chlor enthält. Setzt man zu 50 Grm. wasserfreien Chloral 14,25 Grm. absoluten Alkohol, so bildet sich unter Wärmeentwicklung die Doppelverbindung, welche Roussin für Chloralhydrat hielt. Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen dieser Doppelverbindung, so ist es jedenfalls vortheilhafter reines Chloral, dargestellt nach Dumas Methode, mit Alkohol zu verbinden, als nach der von Roussin angegebenen Methode zu arbeiten. (*Journal de pharm. et de chimie, Märzheft 1870.*).

Sch.

II. Pharmacie, Pharmacognosie, Medicin, Toxikologie.

Die Cultur des Ricinus in den vereinigten Staaten von Nordamerika.

In Illinois und St. Louis werden folgende Ricinussorten mit Erfolg angebaut: Ricinus communis, frühreif, wird vier Fuss hoch; R. spectabilis, dunkelgrünes Blatt, wird fünf Fuss hoch; R. sanguineus, mit rother Frucht in Trauben, der Stengel dunkelgrün, wird fünf Fuss hoch; R. lividus, Stengel lebhaft roth, Frucht grün, wird sieben Fuss hoch; R. leucocarpus, eine afrikanische Zwerg-Varietät, weisse Frucht, wird nur 3 Fuss hoch; R. brasiliensis mit braungelber Frucht wird 5 Fuss hoch.*)

In Südcarolina sind die Pflanzen bis zu 12 Fuss hoch geworden und ist die Ernte bei Vicksburg sehr reichlich ausgefallen, auch in Texas sind ebenso kräftige als hohe Pflanzen erwachsen. Man hat in den verschiedenen Lagen 30—100 Bushels Samen von einem Acre geerntet und vom Bushel gutem Samen 2 Gallonen oder 25 pro Cent. Oel gewonnen; in Illinois und Missouri belief sich der Durchschnitts-Ertrag auf 20—25 Bushels per Acre. R. lividus welcher vom Vorgebirge der guten Hoffnung stammt, dürfte in den verschiedensten Bodenarten gedeihen.

In Afrika bringt die Pflanze schon im ersten Jahre Samen, nimmt vier Jahre hindurch an Grösse zu und liefert lange Zeit hindurch Erträge; der Same wird, wenn die Hülsen braun zu werden anfangen, geerntet. — Der Ricinus ist in allen Theilen Indiens ein sehr gewöhnliches Gewächs. Das Oel wird dort gewonnen, indem man die Samen mit Wasser kocht und das Oel abschöpft und das auf diese irrationelle und verschwenderische Weise erhaltene Product nur als Beleuchtungsmaterial verwendet.

*) Von diesen sind nur R. communis und lividus gut charakterisirte Arten, die übrigen sind nur Varietäten.

St. Louis war bis hieher in Nordamerika der Mittelpunkt der Production des Ricinus-Samens und der Darstellung des Oels und belief sich dort der letztjährige Ertrag auf 50,000 Bushels (1 Bushel = 35 Litres). (*Aus dem Engl. d. Monthly. Reports of the Dep. of Agricultur*).

Hbg.

Ueber eine neue Verfälschung der Cochenille.

Unter den im Handel vorkommenden Cochenille-Sorten sind besonders zwei sehr geschätzt. Es sind dies die Cochenille fine ou mestèque und die Cochenille grise ou jaspée. Um den andern aus Spanien, Algier, Java etc. stammenden Handelssorten die Charaktere und das Ansehen der beiden erst genannten Sorten zu geben, sind die verschiedenartigsten Mittel in Anwendung gebracht worden. Talk, Bleiweiss, Bleistaub, Bleiloth sind der Reihe nach gebraucht worden, sogar künstliche Cochenille aus gestossenem Glas, Sand und Erde ist zum Vorschein gekommen, doch sind diese groben Verfälschungen leicht erkannt worden.

Anders verhält es sich mit einer neuen Art von Verfälschung der Cochenille, welche E. Baudrimont entdeckt hat und die um so wichtiger ist, als das Aussehen der verfälschten Waare ein durchaus vortheilhaftes ist. Dieselbe bestand aus grossen, schönen und sehr leichten Individuen, versehen mit Ringen, welche durch eine reichlich vorhandene weisse Substanz scharf von einander getrennt erschienen. Letztere gab der Waare die charakteristische graue Farbe und war dem weisslichen Ueberzuge wachsartiger Natur, welchen das Thier ausscheidet, sehr ähnlich, löste sich aber nicht in Aether, obgleich dieselbe durch diesen von dem Insect entfernt wurde, sondern fiel leicht in der ätherischen Flüssigkeit zu Boden. Baudrimont wies nach, dass dieser weisse Ueberzug des Insects aus schwefelsauren Baryt bestand und 20% der Waare betrug.

Diese neue Verfälschung der Cochenille ist um so wichtiger, als durch dieselbe das Falsificat nichts an seiner gewöhnlichen Leichtigkeit verliert. Man nimmt die sogenannte schwarze Cochenille des Handels, bläst dieselbe durch Anwendung von Wasserdampf auf und wälzt sie dann in durch Fällung bereiteten schwefelsauren Baryt. Die gute Cochenille enthält 4—6% Wasser, die auf diese Art verfälschte

11%. Baudrimont hat in Erfahrung gebracht, dass in London drei Fabriken diese Verfälschung im Grossen betreiben und zusammen für circa 360,000 Frcs. schwarze Cochenille verarbeiten. (*Journal de pharm. et de chimie, Febr. 1870.*). *Sch.*

Analysen von Cochenillen und Kermes v. Cl. Mène.

Cochenillen	von Guatemala	von den Canaren	sogenannte Todte (mortes)	von Java
Wasser und Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255
Margarin (Palmitin)	8,451	8,293	3,007	3,108
In Wasser unlösl. Substanzen	6,172	6,004	12,712	14,159
Stickstoffhaltige Substanzen	7,115	7,152	15,145	12,182
In Wasser lösl. Substanzen	13,208	10,031	30,674	17,617
Farbegebende Substanzen	48,823	49,007	26,172	33,795
Asche (PO^5, CaO, Cl, KO)	3,376	3,322	5,065	6,210
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Die Menge der in den Cochenillen enthaltenen fetten Körper hat man zu Guatemala für die Industrie zu gewinnen versucht.

Kermes	von Chine-Vert.	aus der Provence	aus Spanien	aus Polen
Wasser und Verlust	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin (Palmitin)	1,435	1,409	1,517	2,006
In Wasser unlösl. Substanzen	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Substanzen	15,355	14,915	14,925	13,277
Farbegebende Substanzen	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	6,233	8,150	7,060	8,080
In Wasser lösl. Substanzen	25,965	30,248	33,841	37,755
	100,000	100,000	100,000	100,000.

(*Journ. f. pr. Chem. 1869. I. Bd. S. 314—315 aus Compt. rend. t. 68, p. 666.*). *B. E.*

Die Luft und ihre Einwirkung auf Wunden.

Professor Tyndall, dessen Vortrag über das Vorhandensein von Krankheitskeimen in der atmosphärischen Luft in der wissenschaftlichen Welt dies- und jenseits des Kanals viel Aufsehen erregt hat, stellt in einer Zeitschrift an die „Times“

einen neuen Beweis für seine Theorie auf. Dieser beruht auf der vom Professor Lister in Edinburg und andern Chirurgen gemachten Erfahrung, dass, wenn ein Lungenflügel durch die Spitze einer nach einwärts gedrückten und gebrochenen Rippe verletzt wird, keine Eiterung eintritt, trotzdem die Luft aus der Brusthöhle mit dem Blute in Berührung kommt. Das erkläre sich einfach daraus, weil diese Luft durch den Athmungsprozess der Lungen bereits vollständig gereinigt sei. Daraus ziehe er den Schluss, dass nicht die reine athmosphärische Luft, sondern die mit Krankheitskeimen geschwängerte es sei, vor deren Zutritt zu offnen Wunden oder Geschwüren der Arzt sich zu hüten habe. Die praktische Anwendung hiervon ist bereits von dem obengenannten Professor gemacht, und zwar mit gutem Erfolge gemacht worden. Er bedeckt die Wunden seiner Patienten mit sorgfältig gereinigter Baumwolle, nachdem er die Wunde selbst auf das Beste gereinigt hat, und gestattet dadurch nur vollkommen purificirter Luft den Zutritt, durch welche der Heilungsprozess beschleunigt wird.

Hbg.

Tödliche Vergiftung durch Terpenthinöl.

Bei einem 14 Monate alten Knaben, der aus einem Medicinglase etwa $^1/_2$ Unze Ol. Terebinth. geschluckt hatte, trat nach Verlauf von weniger als einer Stunde Bewusstlosigkeit, Kälte und leichter Krampf ein, dann Coma mit verengter Pupille und höchst langsamer Respiration, so dass in der Minute nur 3 Athemzüge geschahen, so wie schneller und schwacher Puls. Dieser Zustand hielt 12 Stunden an, besserte sich dann einige Minuten, kehrte aber rasch wieder und führte zum Tode, 15 Stunden nach dem Verschlucken des Terpenthinöls. Dieser Fall, in welchem Philipp Miall die Vergiftung durch den Geruch des Erbrochenen und des Athems nach Terpenthinöl leicht constatirte, ist vom Interesse, weil er jedenfalls der erste tödlich verlaufene ist. (*The Lancet, March 13. p. 360 aus demselben im Jahrbuch f. Pharmacie. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 97.*).

C. Schulze.

Ueber die Umwandlung des Chloralhydrats im thierischen Organismus in Chloroform.

Man ist in Frankreich über die Wirkungsweise des Chloralhydrats anderer Ansicht als bei uns in Deutschland. Nach O. Liebreich zersetzt sich das Chloralhydrat in Berührung mit dem Alkali des Blutes nach der Gleichung

$$C^4HCl^3O^2,H^2O^2 = C^2HCl^3 + C^2H^2O^4, \text{ d. h.}$$

in Chloroform und Ameisensäure.

Die französichen Experimentatoren sind dagegen der Ansicht, dass das Chloralhydrat sich nicht im thierischen Organismus in Chloroform verwandelt, weil seine physiologische Wirkung mit der des Chloroforms nicht übereinstimmt. J. Personne hat nun zur Entscheidung dieser beiden sich gegenüberstehenden Ansichten folgende Versuche angestellt.

1) Zu frischem Ochsenblut wurde eine Lösung von Chloralhydrat (1 = 10) gesetzt und die Mischung auf 40° C. gebracht. Es trat nicht der mindeste Geruch nach Chloroform auf.

2) Einem Hunde wurden 6 Grm. Chloralhydrat in zwei gleichen Dosen gegeben, ohne zu bemerken, dass der Athem des Thieres während der nach zehn Minuten eintretenden Wirkung auch nur im geringsten nach Chloroform roch.

3) Einer dem Blute ähnlichen alkalischen Flüssigkeit, nemlich im Wasser vertheilten Eiweiss, wurde eine gleich starke Lösung von Chloralhydrat hinzugesetzt, die Mischung auf 40° C. gebracht und mit Sicherheit der Geruch von Chloroform erkannt.

4) Da J. Personne der Ansicht war, dass der Blutgeruch den des Chloroforms maskire, versuchte er dasselbe durch Destillation von dem Blute zu trennen. Der Versuch gelang.

5) Da die Destillation bei circa 100° C. vorgenommen wurde, so konnte der Einwurf erhoben werden, dass nur eine Temperatur von 40° C., d. h. Körperwärme bei diesem Versuche angewendet werden müsste.

6) J. Personne wandte desshalb den in der gerichtlichen Chemie zum Nachweis des Chloroforms gebräuchlichen Apparat an, d. h. eine tubulirte Retorte, durch deren Tubulus ein Luftstrom geleitet wird, während der Hals der Retorte mit einer Porzellanröhre verbunden wird, welche wiederum mit einer mit Silberlösung gefüllten Kugelröhre in Verbindung steht. Der Inhalt der Retorte wird auf circa 40° C. gebracht,

die Porzellanröhre zur Rothgluth erhitzt. Ist nur eine Spur von aus dem Chloralhydrat gebildeten Chloroform zugegen, so wird dieses in der erhitzten Röhre zersetzt und das sich bildende Chlor fällt als Chlorsilber nieder.

7) Ochsenblut mit Chloralhydrat versetzt, welches nicht den mindesten Geruch nach Chloroform erkennen liess, gab Chlorsilber.

8) Um den Einwand, es könnte sich Chloralhydrat als solches aus der auf 40° C. erwärmten Flüssigkeit verflüchtigen und so zur Bildung von Chlorsilber Veranlassung geben, zu beseitigen, machte J. Personne folgenden Versuch.

Zu 1 Liter destillirtem Wasser wurde 1,0 Chloralhydrat gesetzt und die Lösung in der oben beschriebenen Weise behandelt. Chlorsilber schied sich nicht ab. Dagegen trat sofort Reaction ein, wenn der wässerigen Lösung des Chloralhydrats etwas Natriumcarbonat hinzugefügt wurde. Auch der Mageninhalt des mit Chloralhydrat gefütterten Hundes, gab nur dann Chlorsilber, wenn derselbe alkalisch gemacht war.

9) Der in der Blase dieser mit Chloralhydrat gefütterten Thiere befindliche Urin gab mit und ohne Sodazusatz niemals Chlorsilber. Diese zuerst befremdlich erscheinende Thatsache erklärt sich leicht aus den chemischen Eigenschaften beider Körper, des Chloralhydrats und des Chloroforms. Das Chloralhydrat giebt mit Alkali Chloroform und dieses ebenfalls mit Alkali Chlornatrium und ameisensaures Natron. Diesen Gang der Zersetzung kann man in einem Reagenzglase deutlich beobachten. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Chloralhydrat eine sehr verdünnte Lösung von Natriumcarbonat, so erscheint der Geruch nach Chloroform sehr schnell; derselbe verschwindet plötzlich, wenn man einen grossen Ueberschuss von Carbonat hinzusetzt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Januarheft 1870.*).

Sch.

C. Literatur und Kritik.

Grundriss der pharmaceutischen Chemie gemäss den modernen Ansichten. Ein Leitfaden für den Unterricht zugleich als Handbuch zum Repetiren für Pharmaceuten und Mediciner. Von Fritz Elsner, Apotheker. Berlin 1869. Verlag von Julius Springer, Monbijouplatz 3. II. u. 207 Seiten in klein Octav.

Im Vorwort (geschrieben im Mai 1869 zu Ortrand, Reg. Bez. Merseburg) sagt uns der Herr Verf., dass er während seiner Studienzeit von einem ihm nahe stehenden Kreise von Medicinern aufgefordert worden sei, ein Repetitorium der pharmac. Chemie für sie auszuarbeiten und mit ihnen durchzunehmen. Es hätten sich diese vor fünf Jahren bereits entworfenen Hefte bis auf diesen Tag in pract. Anwendung erhalten und sei ihm seitdem mehrmals die Aufforderung zugegangen, sie dem Druck zu übergeben. In Anbetracht nun, dass in der pharmac. Literatur eine Lücke sei, insofern augenblicklich kein Lehrbuch der Pharmacie existire, welches den grossen Veränderungen in den chemischen Anschauungsweisen — namentlich der Typentheorie — hinreichend Rechnung trage, so habe er die Veröffentlichung „seiner kleinen Arbeit" beschlossen, nachdem er den Stoff auf das geringste Maass zusammengedrängt, die typisch-schematische Darstellung chemischer Processe in den Vordergrund gestellt etc." Wenige Wochen nach dem Erscheinen dieses „Vademecum für Candidaten der Pharmacie und Medicin, welche vor dem Examen sich noch einmal kurz und übersichtlich mit diesem Zweige der Wissenschaft beschäftigen wollen" lasen wir eine Kritik desselben in Hager's Centralhalle (3. Juni 1869), wohl vom Dr. Hager selbst, worin es heisst „dass sich eine bessere und bequemere Gelegenheit, sich mit der modernen typentheoretischen Seite der Chemie bekannt zu machen in keinem anderen Werke biete, als in diesem Elsner'schen Grundrisse". In der folgenden Nummer (vom 10. Juni) kam der hinkende Bote nach. Herr Prof. Dr. Schwanert in Greifswald schreibt am 1. Juni 1869 eine geharnischte Kritik des vorliegenden Werkes. Wir erfahren durch ihn, dass Hr. F. Elsner vor 4 Jahren in Greifswald studirt und seine (Schwanert's) Vorträge über pharmaceutische Chemie gehört und nachgeschrieben habe. Jetzt veröffentliche nun dieser Herr ohne sein Wissen in dem vorliegenden Grundrisse einen höchst fehlerhaften Auszug dieser Schwanert'schen Vorträge als „seine kleine Arbeit". Es sei überraschend, mit welcher Genauigkeit er Anordnung und Besprechung des Materials nach seinen damaligen Vorträgen wiedergebe, mit welcher Sicherheit er z. B. (S. 9, 17, 140) bei Werthbestimmungen von Jod, Pottasche, Essig selbst mit den von ihm (Schwanert) damals gewählten Zahlen rechne". Nach Mittheilung einer interessanten Auslese von Fehlern schliesst der Hr. Kritiker mit den Worten dass „Jeder wohl nach Durchsicht des Buches mit ihm die Ansicht theilen werde, dass das Buch gänzlich unbrauchbar sei und durchaus nicht „als Vademecum beim Studiren und im Laboratorium, als Gang für den Unterricht zum Gebrauche für Principale, zum Repetiren für Lehrlinge" dienen könne. Den Candidaten der Pharmacie und Medicin aber könnte eine Benutzung des Buches vor dem Examen leicht verderblich werden.

Das *Neue Jahrbuch für Pharmacie* Januar 1870 enthält von einem = unterzeichneten Kritiker eine zwar *scharfe*, aber *nicht ganz wegwerfende Kritik* des Elsner'schen Grundrisses. „Wenn man die Unmasse von Druckfehlern, welche nicht selten geradezu sinnstörend sind und die sich fast auf jeder der 207 Seiten, öfters sogar zu dreien und vieren pro Seite zeigen, erwägt, so kommt man zu dem Schlusse, dass der Verfasser etwas *leichtfertig* gearbeitet habe und dass, hätte er die Feile nicht gar zu sehr geschont, das Werkchen eine sehr gute Arbeit geworden wäre, *denn das Zeug zu einer solchen Arbeit besitze* der Verfasser zweifelsohne. Wir können das Werk nur bedingungsweise empfehlen. In den Händen der Principale, welche leicht die nöthigen Verbesserungen anbringen können, würde der vorliegende Grundriss doch ein schätzbares Mittel der Belehrung für die jungen Pharmaceuten werden.“ Als dem Referenten von der Verlagshandlung ein Exemplar des Elsner'schen Grundrisses zur Besprechung im Archiv der Pharmacie zugesendet wurde, sendete er dasselbe *einem früheren Zuhörer und Verehrer Limpricht's* zur Durchsicht. Derselbe, einer unserer Mitarbeiter und practischer Apotheker schrieb mir bald darauf Folgendes: „Was die Elsner'sche Schrift anlangt, so bin ich leider nicht im Stande, Ihrem Wunsche zu entsprechen, weil die durch den Jahreswechsel hervorgerufenen geschäftlichen Arbeiten mich zu sehr in Anspruch nehmen. Aber auch wenn Sie den Zeitpunkt der Ablieferung hinausschieben könnten, fühle ich mich nicht dazu aufgelegt, da ich mit vorgefasster ungünstiger Meinung darangehen würde, was doch nicht der Fall sein darf. Vor einiger Zeit erhielt ich das Buch zur Ansicht, sandte es aber gleich zurück, weil es mir nicht gefiel. Zunächst *halte ich die Einleitung für durchaus ungenügend* und dann scheint der Verfasser sich im Allgemeinen sehr der Kürze befleissigen zu wollen, während er bei der *Jodprüfung* eine Abhandlung aus einem Lehrbuche der Titrirmethode giebt und ausserdem auch noch glaubt, Anleitung zu stöchiometrischen Berechnungen geben zu müssen. Heute sehe ich bei der *Silbergewinnung*, dass das *amerikanische* Verfahren auch in Freiberg üblich sein soll; schwerlich werden dort aber Maulthiere oder Pferde benutzt; im Jahre 1852 sah ich dort rotirende Tonnensysteme (die Referent auch schon 1845 dort fand). Das *Augustin*'sche Verfahren ist, so viel ich weiss, im Mansfeld'schen schon sehr rasch durch das *Ziervogel*'sche verdrängt; 1859 sah ich dort schon das letztere angewendet, (davon erwähnt *Elsner* nichts). Dies nur zur Begründung meiner Antipathie, die durch die Verhandlungen in der pharm. Zeitung keineswegs gehoben ist.“

Es blieb nur übrig, selbst an die Besprechung des merkwürdigen Büchleins zu gehen. Auffällig kurz ist in der That die Einleitung. Die Eintheilung der Elemente und *zusammengesetzten Radicalen* geschieht nach ihrer Atomigkeit oder Basicität, nämlich:

I. *Einatomige*: H', Cl', Br', J', F', K', Na' (H^4N'), Ag', Au' (auch dreiatomig Au'''), Cu (auch zweiatomig Cu''), Hg' (auch zweiatomig Hg'').

II. *Zweiatomige*: O'', S'', Ba'', Ca'', Mg'', Pb'', Zn'', Cd'', Fe'' (auch dreiatomig fe'''), Mn'' (auch dreiatomig mn'''), Cr'' (auch cr'''), Pt'' (und pt'''' vieratomig), Sn'' (und sn'''').

III. *Dreiatomige*: Bi''', Bo''', Al''', Sb''' (auch fünfatomig Sb^{v}), As''' (auch as^{v}), P''' (auch P^{v}), N''' und N^{v}.

IV. *Vieratomige*: C'''' und Si''''.

V. *Fünfatomige*, wie angegeben P^{v} und N^{v}.

Als Typen werden genannt: Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O''$ und Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N'''$ und deren Multiplen.

Auch die geschlossenen und ungeschlossenen Verbindungen finden Erwähnung. Besonders eindringlich wird uns gesagt, dass die zeitherigen wirklichen Salze der Alkalien und alkalischen Erden nicht mehr wie früher saure Oxyde, sondern wirklich saure Metalle seien, also nicht schwefelsaures Kali, sondern schwefelsaures Kalium, nicht kohlensaurer Kalk, sondern kohlensaures Calcium, nicht phosphorsaure Magnesia, sondern phosphorsaures Magnesium.

Die Besprechung der einzelnen Elemente geschieht in der eben mitgetheilten Reihenfolge, was natürlich ein buntes Allerlei von Metalloiden und Metallen nach einander giebt. Während wir sonst gewohnt waren, den Sauerstoff, das Wasser, den Stickstoff, die NO^5, das H^3N, die Säurenbildner und Säuren zu Anfang und dann die Metalle mit ihren Salzen zu betrachten, müssen wir uns bis zur 49. Seite durcharbeiten, ehe wir an den Sauerstofl und das Wasser kommen. Wasserstoff ist im Buche gar nicht beschrieben, während er seiner Dignität im Typensystem nach zu allererst, noch vor dem Chlor, oder doch wenigstens unmittelbar vor dem Ammonium oder Kalium seinen Platz hätte erhalten müssen. Diese Unterlassung wirft ein merkwürdiges Licht auf das ganze Buch!

Ehe nun noch von Sauerstoff, Wasser, Stickstoff, deren Säuren, Kohlenstoff und deren Verbindungen die Rede war, denn die kommen erst nach den Zahlen 1, 2, 3 und 4 angeordnet weiter hinten, müssen wir uns gefallen lassen, das Kalium mit allen seinen Verbindungen, anorganischen wie organischen, zuerst hinzunehmen. Also z. B. Cyankalium auf S. 15, während das ans Ende der Nverbindungen hingestellte Cyan erst auf S. 114, der Kohlenstoff (er ist ja Nro. 4) erst Seite 117, die Kohlensäure S. 120 erscheint.

Nach dem Cyan mit Blausäure und Aq. amygdalarum kommt das Silicium an die Reihe, dann der Kohlenstoff mit Methylwasserstoff, Elayl, Chlorkohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Harnstoff, Schwefelkohlenstoff. Den Schluss machen die „complicirteren Verbindungen des Kohlenstoffs (die sog. organischen Substanzen). Ableitung derselben von den Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Den Anfang macht die Gruppe der Alkohole (1-, 2-, 3-säurige); es folgen die Aether, die Gruppe der Säuren (1basische, 2- und 3basische), die zusammengesetzten Aether, (darunter auch die Fette), Anhang Seifen, Pflaster, Linimente, Salben; es reihen sich an die Zuckerarten, Gummiarten, Cellulose, Pectinstoffe, Huminstoffe, Glykoside, Gerbsäuren, die aromatischen Verbindungen, die Gallensäuren; den Schluss bilden die Alkaloïde und Bitterstoffe.

Bei den einzelnen Elementen und Verbindungen werden Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften und Prüfung besprochen. Die Zersetzungsgleichungen sind überall mit anerkennenswerther Deutlichkeit formulirt und liegt darin der Hauptwerth des Buches. So z. B. die Bildung von Ferrum sulfuricum oxydatum $\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\fe'''_2\end{matrix}\right\}O_6$ aus Eisenvitriol $\left.\begin{matrix}SO_2\\Fe\end{matrix}\right\}O_2$, durch Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, unter Zusatz von Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Man hat:

$$2\left.\begin{matrix}SO_2\\Fe\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\fe'''_2\end{matrix}\right\}O_6} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \underbrace{2\,NO_2}. \uparrow$$

Das Streben nach Kürze gab leider oft Veranlassung zu Undeutlichkeiten. So stossen wir auf Wortbildungen wie: Aggewinnung, Oaufnahme, Clbefreiung, PtMoor, Oentziehung, Oentbindung, Hentziehung etc.; ein Strichelchen (-) zwischen der Formel und dem angehängten Worte hätte diese Undeutlichkeiten verhindert.

Schlimm ist es um die Correctheit des Büchleins bestellt. Nicht weniger als 198 kleine Druckfehler (umgekehrte Buchstaben, u st. n, l st. i, o st. ö, c st. e, g. st. k, fehlende oder überflüssige Buchstaben, Kommata, Bindestriche, verwechselte Zahlen 8 st. 3, 9 st. 4) habe ich bemerkt, ohne die Flüchtigkeitsfehler, deren Zahl sich nach meinen Notizen fast eben so hoch beläuft.

Diese neckischen Kobolde spielen einem Anfänger im Bücherschreiben oft arge Possen. In Fritz Elsner's Buche müssen wir unter andern folgende Schnitzer mit in den Kauf nehmen: Ja und Jd st. J; Fe st. Fl; MgO st. MnO; A_2 st. Cl_2; SO_2O_4 st. SH_2O_4; BaH_3O_3 st. BoH_3O_3; Ka st. Na; $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$ st. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; Trana st. Trona; Absorbtion st. Absorption; Cylynder st. Cylinder; Räckstand, Elgenschaften, Tetrationsäure, Stickheerd st. Stichheerd; Mispickel st. Misspickel; sehr sehr hygroscopisch; Co, Ni und Snerze; Auft st. Luft; Provincer Oel st. Provencer Oel; Bob st. Baup; bald Cinnober, bald Zinnober; die Aethiops mineralis = der Mineralmoor; der Eisenmoor; Metallmoor; gediegenes Kupfer am Oberonsee; das Eisenvitriol; das Kupfervitriol; Verbrennung von Wassergas; Cupr. sulf. ammoniat. von schön dunkelbrauner Farbe; Cyanyren; Staniol; Tennard's Blau st. Thenard's Blau; van Babo; Caprolith st. Coprolith; Cautschouk; Axungia daxi (der Dachs heisst Meles Taxus Cuvier); Palmetinsäure - Cethylaether; Oleum amygdalorum; Melicitose st. Melezitose; allerhöchst verdünnte Salpetersäure; Crepylalkohol st. Cressylalkohol; wider mit HCl gefällt; Botanibayharz st. Botanybaiharz; Calysaya, Guanuvo und Huamalis; Augusturarinde; Rumpf st. Rump (in Hannover); die schwefelsaure Chininfabrikation; Natronsalpeter in China st. in Chili.

Abgesehen von diesen theilweise dem Setzer noch zuzuschiebenden Fehlern, kommen in dem Elsner'schen Buche eine Menge Unrichtigkeiten vor, die nur der Leichtfertigkeit und dem mangelhaften Wissen des Verfassers zugeschrieben werden können und die ich nicht so im Allgemeinen abthun darf. Gehen wir von Seite, zu Seite, so finden wir folgende anstössigen Behauptungen:

S. 7. Salzsäure kommt nie frei vor; eine Salzsäure von 1,117 besitze 34 % HCl.

S. 8. In freier HCl soll HS durch Nitroprussidnatrium erkannt werden.

S. 9. Spec. Gewicht des Jods = 8,7.

S. 10. HJ aus $2NaJ + SH_2O_4$; Brom im todten Meere und den darin lebenden Thieren und Pflanzen.

S. 11. Fluor wird gewonnen aus Fluorakaliretorten.

S. 13. Um aus Mutterlaugen noch KJ zu gewinnen, wird sie mit SH_2O_4 zersetzt und dann das KJ durch Alkohol ausgezogen.

S. 14. Im Stassfurtit soll KCl vorkommen.

S. 23. NaCl (Natrium chloratum) ist gleich löslich in kaltem und heissem Wasser.

S. 23. Liquor natrii chlorati = Eau de Labarraque.

S. 30. Ammonium aceticum kann nicht trocken erhalten werden.

S. 35. Gold wird von keiner Säure angegriffen, ausser vom Königswasser, welches Gold löst. Das wirksame Princip hierüber ist freies Chlor.

S. 37. Das gefällte Quecksilberoxyd ist hellroth.

S. 40. Schmelzbares Quecksilberpraecipitat soll durch Fällung der $HgCl^2$ Lösung mit NH^4HO und CNa^2O^3 dargestellt werden.

S. 42. Das HgJ^2 verliert beim Erhitzen Jod und wird gelb.

Aethiops mineralis soll durch Zusammenschmelzen von Hg mit S dargestellt werden.

S. 45. CuO wird durch Trocknen des Kupferoxydhydrats dargestellt. Auf Salpetersäure wird geprüft durch Kochen der Probe mit Eisenvitriol und conc. Schwefelsäure (S. 45, 53, 114).

S. 46. Cuprum carbonicum soll sein $= \left.\begin{matrix} Co'' \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O^2$.

S. 49. Sauerstoff beträgt 0,33% aller Ponderabilien.

S. 53. SH^2O^4 soll bei 200° destilliren. Weber's Untersuchung über die Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern scheint der Verf. nicht zu kennen.

S. 62. Gediegenes Blei kommt nie vor. (Aber Rammelsberg, im Handb. d. Mineralchemie 1860, S. 6—7 bespricht nach dem gediegenen Kupfer vom Lake superior das gediegene Blei von Zomelahuacan bei Perote in Mexico; nach seinen Untersuchungen ist es sehr rein und frei von Eisen und Kupfer).

S. 65. Schwefelsaures Bleioxyd soll in Kalilauge unlöslich sein.

S. 65. Zur Prüfung des Zinks auf Arsen „soll die verdünnte HCl-lösung im Marsh'schen Apparate Spiegel geben;" dann ist aber das Arsen schon als H^3As hinweggegangen.

S. 73. Fe^2O^3 ist nicht fuscum, sondern rubrum (Rotheisenstein).

S. 90. Am reinsten englisches (Banca) Zinn. Aber Banca gehört den Niederländern.

S. 94. Boracit und Stassfurthit (basisch borsaure Magnesia); dass auch MgCl mit in die Verbindung eingeht, scheint Verf. noch nicht erfahren zu haben.

S. 95. Ist bei den Bestandtheilen des Granits nur Feldspath und Glimmer genannt, der Quarz ist ausgelassen.

S. 102. Bei der Gleichung der Bildung des Schlippe'schen Salzes ist die Bildung des unterschwefligsauren Natrons nicht berücksichtigt worden.

S. 109. Beim Zerfliessen des Phosphors an der Luft entsteht nicht phosphorige Säure, sondern eine phosphorige Säure haltende Phosphorsäure.

S. 110. Die officinelle PH^3O^4 soll aus saurer Lösung durch $BaCl^2$ gefällt werden und Silberlösung die Metaphosphorsäure gelb fällen.

S. 114. 1 Th. Salpeter und 2 Th. Schwefelsäure sollen Acid. nitr. fumans geben.

S. 115. Der Blausäuregehalt in der mitgetheilten Tabelle ist überall um das zehnfache zn hoch angegeben.

S. 117. Gewinnung (Anhydrid SiO^2). Rein als Bergkrystall; gefärbt als Topas. Herr Elsner verwechselt den sog. Rauchtopas mit dem Topas, letzterer ist aber kiesels. Thonerde mit Fluorsilicium-Fluor-

Aluminium. Den Opal hat er gar nicht genannt, obgleich derselbe der Repräsentant der amorphen Kieselerde ist.

S. 125. Das Oel der Gaultheria procumbens stellt fast reine methylsalicylige Säure dar.

S. 128. Mixtura sulfurico acida der Pharmacopoe, eine Auflösung von Aetherschwefelsäure in Wasser.

S. 129. Prüfung des Chloroforms auf Wasser: KaO ruft Wasserstoffentwickelung hervor.

S. 133. Verseifungsformel: folgt eine Formelgleichung für Bildung von Bleipflaster; das ist richtiger eine „Verpflasterungsformel;" warum nicht als Beispiel Sapo medicatus?

S. 139. Essigbildung. Man lässt den verdünnten Weingeist mehrmals darüber (über die Hobelspähne) fortlaufen.

S. 143. Korksäure findet sich in Baumrinden.

S. 144. Darst. v. Milchsäure. Saurer Milch wird bei 30—50° täglich wenig Kreide und viel Milchzucker zugesetzt, so lange noch Gährung statt findet.

S. 152 ist die Darstellung des Schwefelcyanallyls unter die Firma Schwefelallyl gerathen.

S. 152. Es heisst nicht Myrosin, sondern Myrosyn.

S. 154. Das Ranzigwerden der Butter beruht auf Oxydation der darin enthaltenen Caprylsäure.

S. 155. Cera japonica soll von den Früchten einiger Myristicaarten kommen. (Es stammt aber wirklich von Rhus succedanea ab.) Verf. verwechselt es mit dem Ocubawachs und dem Myrica-Wachs.

S. 165. Die Methoden zur Reinigung des Honigs, welche Verf. angiebt, sind theils unappetitlich, theils gesetzwidrig, theils geradezu gefährlich, so z. B. die mittelst grauem Löschpapier, das gewöhnlich Kupfer und Arsenik enthält.

S. 166. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörner soll 0,185 M.M., der der Getreidestärkekörner 0,5 M.M. sein.

S. 167. Verf. stellt sich die Stärkekörnchen noch mit flüssigem Inhalte vor, er sagt: die Stärke quillt im siedenden Wasser auf (Kleister), indem die Zellwände zerreissen und ihren Inhalt in das Wasser ergiessen (Schleiden hat schon 1844 das Irrthümliche von Raspail's Ansicht bewiesen).

S. 167. Das Lichenin soll in Flechten und Moosen vorkommen. (Ja wohl im „isländischen Moos" = isländischer Flechte; aber in keinem ächten Moose).

S. 171. Galläpfel sind die durch den Biss und die Eierhineinlegung (ein schönes Wort!) der Gallwespe in die Blätter von Quercus infectoria enstandenen Auswüchse. (Dieses Thierchen benutzt aber ihren Legestachel zum Verwunden der Pflanzentheile).

S. 173. Catechu wird vom Verf. ein Harz genannt.

S. 175. Bittermandelöl-Destillation: „Das auf dem Destillate schwimmende ätherische Oel (ja, ja, so steht in Fritz Elsners Apothekerbuche), wird abgehoben.

S. 183. Proteïn-Körper enthalten C, H, N und S. (Aber auch Sauerstoff, bis 25 Procent desselben).

S. 184. Darstellungsmethoden für Alkaloïde: flüchtige Alkaloïde werden mit CaO zerlegt und destillirt. Auch S. 186 bei der Darstellung von Coniin wird zweimal zersetzt anstatt versetzt. Das Radikal des Coniin heisst nicht Conidin, sondern nach dessen Untersucher Wertheim Conylen.

S. 191 steht für Narkotin die Formel $C^{23}H^{25}NO^7$ auf S. 194 aber $C^{22}H^{23}NO^7$.

S. 193. Prüfung auf Narkotin: Aus essigs. Lösung gefälltes Morphin (90%) muss in Aether vollständig löslich sein (soll heissen unlöslich).

S. 195. Bei Brucin fehlt die Hauptprobe mit Salpetersäure und Zinnchlorür. Bei der vorhergehenden Besprechung des Strychnins ist dieselbe zwar angegeben, aber statt Zinnchlorür fälschlich Chlorzink $ZnCl^2$ angegeben.

S. 197. Das Sinapin soll im weissen Senfsamen als cyansaures Salz vorkommen (es ist aber als Schwefelcyanwasserstoff - Sinapin darin).

Ueber die Menge des in dem Buche Fehlenden liess sich auch noch ein Langes und Breites reden, doch will ich die Geduld des Lesers nicht länger auf die Probe stellen, da die meinige ebenfalls zu Ende geht. Wenn dem Herrn Elsner zu rathen ist, so lässt er es sich etwas kosten, wirft die vorliegende erste Auflage in die Maculatur, bearbeitet das Werkchen aufs Neue, legt dasselbe einem erfahrenen Typentheoretiker und einem wissenschaftl. gebildeten prakt. Apotheker zur genauen Durchsicht vor, corrigirt dann Druckbogen für Druckbogen zweimal, um das erstemal die sinnstörenden Fehler, das zweitemal die kleinsten Buchstabenfehler zu entfernen. Dann wollen wir uns später wieder sprechen. So wie das Werk vorliegt, kann ich dasselbe jungen wissensbedürftigen Pharmaceuten nicht empfehlen; ältere Pharmaceuten finden einstweilen schon anderwärts Rath, wenn sie moderne Chemie treiben wollen.

Jena, den 15. April 1870. *H. L.*

Die Erkennung des Blutes bei gerichtlichen Untersuchungen. Ein Leitfaden für Beamte der Justiz und die von derselben zugezogenen Sachverständigen. Von Adolph Neumann, Apotheker und gerichtlicher Sachverständiger, Ritter des Königl. Kronenordens IV. Kl. Leipzig, Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber, 1869. VI u. 16 Seiten Text, Octav, und 23 Tafeln, mit nach dem Mikroskope entworfenen Abbildungen.

In dem Vorwort, datirt Querfurt, im Febr. 1869, erklärt der Herr Verf., dass ihm wiederholt vorgekommene Fälle, in denen es sich vor Gericht um Feststellung von Blutspuren, namentlich darum handelte, ob dieselben von Menschen oder von Thieren herrührten, veranlasst hätten, ausser dem Blute von Menschen, eine Reihe interessanter Untersuchungen mit dem Blute aller derjenigen Thiere vorzunehmen, die theils in die Kategorie der Hausthiere gehören, theils dem Menschen zur Nahrung dienen.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung soll daher kein anderer sein, als dem Sachverständigen in allen den Fällen, wo von ihm die Feststellung des Blutes und die Beantwortung der Frage, ob dasselbe von Menschen oder Thieren herrühre verlangt wird, einen Anhalt zu gewähren, der demselben durch Vergleich mit den hier beigegebenen, vom Verf. naturgetreu entworfenen mikroskopischen Abbildungen geboten wird; den richterlichen Beamten dagegen mit dem Verhalten des Blutes gegen gewisse Chemikalien und mit dessen Aussehen unter dem Mikroskope bekannt zu machen, um

ihn dadurch in die Lage zu setzen, das Gutachten des Sachverständigen nach seinem Werthe beurtheilen zu können.

28 Zeilen sind dem Blut im Allgemeinen gewidmet. Die Blutzellen oder Blutkörper sollen aus einer farblosen feinen Haut bestehen, welche den flüssigen färbenden Theil des Blutes, das Hämatin umgebe. Die Blutflüssigkeit soll das Fibrin oder den Blutfaserstoff enthalten. Herr Neumann erwähnt nichts vom Albumin des Blutserum und nichts von dem eiweissartigen Bestandtheil der Blutkörperchen.

In Prag und anderwärts existiren Fabriken, welche das Albumin aus Serum von Ochsenblut isoliren, um es für technische Zwecke zu verwenden.

S. 8—11 wird das Verhalten des Blutes bei der Behandlung mit Chemikalien geschildert. Dabei wird besonderer Werth gelegt auf die Bildung eines Gerinnsel's beim Kochen des mit kaltem Wasser aus dem Blutflecke erhaltenen Auszugs. Dieses Gerinnsel ist ebenfalls Albumin, was aber Herr Neumann nicht bemerkt. Dann wird dieses Gerinnsel in Kalilauge gelöst, womit es eine Lösung giebt die bei durchgehendem Licht grün, bei darauffallendem Licht roth erscheint. Es hätte nichts geschadet, wenn die Bezeichnung dieser auffallenden Erscheinung (Dichroismus des Blutfarbestoffs nach Heinrich Rose) angegeben worden wäre.

Dann geschieht der Bildung von Berlinerblau Erwähnung durch Glühen einer Probe des Blutmasse mit Aetzkali, Auflösen der Schmelze im Wasser und Vermischen mit Eisenchlorür, später mit Salzsäure.

S. 12—14 ist die Rede von dem Verhalten des Blutes unter dem Mikroskope. Nach dem Herrn Neumann bemerkt man nur eine rothe Flüssigkeit, in der bläschenartige, sehr kleine, mehr oder weniger kugelförmige Körperchen in grosser Anzahl vertreten sind. Das ist alles, was wir über die Form der Blutkörperchen erfahren!

Herr Neumann fährt fort: Wird dagegen das flüssige Blut oder eine bereits eingetrocknete Blutmasse nach ihrer Auflösung in destillirtem Wasser, auf eine Glasplatte gebracht und bei einer Temp. von + 10 bis 12° R. vorsichtig verdampft, so erhält man von dem Blute, mag es nun von Menschen oder von Thieren abstammen, unter dem Mikroskope vollständig abweichende Bilder, die unter einander von solch in die Augen fallender Mannichfaltigkeit sind, dass das Blut des Menschen von dem der Thiere, so wie das der letzteren unter einander, mit grosser Genauigkeit unterschieden werden kann." — Die Mehrzahl der dem Werkchen beigegebenen Tafeln (Tafel II, Taf. V—XXIII) zeigen solche mikroskopische Abbildungen des eingetrockneten Blutes von Menschen, Hasen, Hunden, Katzen, Kälbern, Kühen, Pferden, Reh, Schafen, Schweinen, Ziegen, Enten, Gänsen, Hühnern, Tauben, Truthühnern, Aalen, Hechten und Karpfen.

In der That erscheint jedes Bild sehr verschieden von allen übrigen, so lange uns aber Herr Neumann die mit Worten ausdrückbaren, scharfen Unterscheidungsmerkmale für diese Blutbilder schuldig bleibt, so lange müssen wir alle diese schönen Phantasiegebilde für durchaus werthlos für die Diagnose von Menschen- und Thierblut erklären. Das vom Herrn Neumann als Blutbestandtheil übergangene oder übersehene Blutalbumin bekommt nach dem Eintrocknen Risse und Sprünge, die Fetzen der Blutkörperchen und die Theilchen des Fibrins ordnen sich nach Massgabe dieser Risse und bilden die mannichfaltigsten Figuren, die natürl. hüb-

sche Bilder geben, denen aber keine diagnostische Beweiskraft zukommen kann.

S. 14—16 wird von der Darstellungsweise der Blut- oder Hämatinkrystalle gehandelt; Tafel III giebt eine Abbildung derselben.

Herr Neumann meint hier die Hämin-Krystalle von Teichmann, die man durch Behandlung der Blutflecken mit Eisessigsäure und Verdunsten des Auszugs in den sogenannten „Paragraphen“ — Formen erhält.

Das schön ausgestattete Büchlein ist mit einer grossen Oberflächlichkeit, aber mit vielem Selbstbewusstsein geschrieben; im Punkte des Historischen ist es stumm: von den Bemühungen eines Berzelius, H. Rose von Gorup.-Besanez, Pfaff, Teichmann, Hoppe-Seyler, Zollikofer u. s. w. ist keine Rede.

Ich bin ich und setze mich selber, das scheint jetzt unter der jungen Generation der Schriftsteller der Wahlspruch zu sein; wir wollen auf bessere Zeiten hoffen. *H. L.*

Die chemisch technischen Mittheilungen des Jahres 1868—1869, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner, Arkanist der Königl. Porzellan-Manufactur zu Berlin. Verlag von Julius Springer, Berlin 1870. Der ganzen Folge 18. Heft. XVI und 267 Seiten, gross Octav.

Der erste Theil dieser chemisch-technischen Mittheilungen umfasst die Jahre 1846—1848; seitdem sind in regelmässiger Folge Fortsetzungen derselben erschienen. Ein Sachregister zu den ersten 8 Heften, die Jahre 1846 bis 1859 enthaltend erschien 1860.

Wir begrüssen diese neuen Mittheilungen mit Freuden, obgleich es nicht an ähnlichen Sammelwerken fehlt. Die knappe Art der Darstellung und die genaue Quellenangabe sind dem nach Belehrung suchenden Industriellen äusserst werthvoll. Der Herr Verf. benutzte die besten Zeitschriften, theils wissenschaftl., theils chem. techn. Inhalts des In- und Auslandes zur Bearbeitung seiner Mittheilungen, stellte die interessantesten auf diesem Gebiete erschienenen neuen Werke zusammen und reihte die einzelnen Artikel alphabetisch aneinander. Um ein Register zu ersparen sind Artikel mit zusammengesetzter Ueberschrift an den betreffenden verschiedenen Stellen namhaft gemacht und mit Hinweis auf den Buchstaben versehen, wo die Besprechung statt findet. Um den reichen Inhalt vorzuführen, mache ich die interessantesten Artikel namhaft:

Amalgamation: Verwerthung der Rückstände von d. amerikan. A. nach G. H. Mann.

Antimonoxyd darzustellen, n. W. Lindner (Schering).

Arsenikkupferfarben zu erkennen, nach Puscher (durch H^3N).

Bier, Nachweis von Pikrotoxin (Kokkeskörnerauszug) darin.

Blauholzextract zu prüfen, n. Houzeau, mit Aether- und Weingeist zu extrahiren.

Branntwein aus Flechten, aus Rüben.

Briefcouverts zu sichern (durch den zähen Saft von Phormium tenax).

Brocate (Krystallfarb., Glimmerfabrikate v. Fr. Rotter i. Amberg).

Brot aus Eicheln. — Backpulver v. J. v. Liebig u. Horsford.

Cacaoöl als Schmiermittel bei Mineralwasser-Apparaten (aus dem Archiv d. Pharm.) nach Apoth. Müller in Hersfeld (nicht Herzfeld wie die Elsner'schen Mitth. angeben).

Chloroformprüfung nach Ch. Stange. (Es hätten auch die Verhandl. über Chloroform im Archiv d. Ph. kurz erwähnt werden können).

Chromalaun, dessen Verwerthung n. F. Jean. (Er liefert mit Kohle geglüht Cr^2O^3; KO,SO^3; SO^2 und C^2O^2).

Eisen. Durchdringlichkeit gusseiserner Wände für Wasserstoffgas auch bei gewöhnl. Temperatur, nach Cailletet.

Essigfabrik. Herstellung der Wände in denselben. (Ueberstreichen der Kalkwände mit verdünnter SO^3, um eine dünne Gypslage oberflächlich zu bilden).

Färben und Drucken. 30 verschiedene Artikel über Anilin- und Krappfarben, Färben von Wolle, Baumwolle, Seide, Leder.

Farben für Steingut; Moulins arsenfreies Metallgrün (ähnlich dem Rinnmannschen Grün ZnO,CoO).

Coupier's (in Passy) Verfahren Anilinroth ohne Anwendung von Arsensäure darzustellen: Anilingrün; Nürnberger Violett. Chastelaz u. Leune arsenfreies Kaisergrün (vert imperial) ein Chromgrün.

Fett und Harz, brennendes zu löschen. (Ueberdecken der Kessel mit engmaschigen Drahtgitter, nach Art der Davy'schen Sicherheitslampe).

Fette zu verseifen, neue Methode von Bouis.

Feuerlöschmittel (wässrige Lösung von MgCl).

Fleisch zu conserviren (durch Frost; durch C^2O^2 und S^2O^4).

Fleischextract zu prüfen, nach Hager. (Hier hat sich ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen; S. 73 Zeile 6 von unten muss es heissen 8 und 8,4 Proc. anstatt 88,4 Proc.).

Flüssigkeiten zu concentriren, nach Porion und Nicklès.

Fluorkalium als Reagenz auf Tinten.

Galvanische Elemente.

Gas und Gasleitung: nachtheilige Wirkung des Gases auf Pflanzungen und Grundwasser zu verhüten.

Gemüse, dem eingemachten eine unschädl. grüne Farbe zu ertheilen.

Gerben, neues Verfahren zum Gerben der Häute.

Getreide auf chem. Wege zu entschälen (durch verdünnte Natronlauge, welche die nicht verdaulichen Hüllen des Getreidekorns löst).

Gläser von üblem Geruch zu befreien (nach Dr. Herzog, mittelst Senfpulver).

Glasfluss zur Bereitung künstl. Achate.

Barytglas. Glasur, weisse für Ofenkacheln.

Glycerin beim Zeugdruck, Prüfung desselben auf Zucker und Dextrin. Glyconin.

Goldgewinnung mittelst Zink statt durch Quecksilber. Vergoldungen.

Goldfäden mit einer Grundlage von platinirten Kupferdraht, nach Helouis.

Granit, künstl. von Parsons.

Guano, Blutvergiftung durch denselben.

Gummiren von Etiquettes nach Facilides (aus d. Archiv d. Pharm.).

Gutta Percha, Darstell. reiner weiss. Gutta nach F. Baden Berger.

Gypsformen und Gypskitte (Althäwurzelpulver als Verzögerungsmittel des Erhärtens des mit Wasser angerührten gebrannten Gypses nach Puscher).

Haare, Filzen derselb. ohne Mercurialbeitze (mit NO^5 u. Stärke).

Hausenblase, Verfälschung der russischen mit gewöhnl. Leim (Hausenblasenleim reagirt neutral, gewöhnl. Leimlösung sauer).

Hausschwamm zu vertilgen.

Hefe, Fabrikation der Wiener Hefe.

Holz, künstl. Ebenholz, Conservirung des Holzes (mittelst Borax nach Sigismund Beer) mittelst kreosothaltigem rohen holzessigsauren Zinkoxyd nach Max Rösler).

Holz zu färben, nach Stubenrauch; Bleichen von Holzzeug nach Orioli.

Honigklärung mittelst weissem Bolus nach A. Geheeb (aus Archiv d, Pharm.).

Hornfärberei, nach Stubenrauch.

Hydrogenium, das „neue Metall," nach Graham. (2 Artikel).

Indigopräparate; Indigo löst sich nach Stocvis in Chloroform.

Indium, Reindarstellung nach Böttger.

Isopurpursaure Salze in der Färberei (als Grenat soluble).

Jodgewinnung aus Kelp nach Lauroy (mittelst salpetrig. Säure); hier muss es (S. 115 Zeile 14 von oben) statt Stickstoff heissen Stickoxyd.

Jodwasserstoffsäure unzersetzt aufzubewahren nach Böttger (über Kupferdrehspähnen).

Kälte, intensive, zu erzeugen. (Auflösen von 35 Grm. Schwefelcyanammonium in 35 C. C. Wasser von + 23° C. giebt nach einigen Secunden eine Lösung von — 12° C.

Kali, jodsaures z. bereiten, nach Stas. (Erhitzen v. KO,ClO^5 mit KJ).

Kautschuk mit Petroleum u. S^2Cl zu vulkanisiren, nach Humphrey. Nachgemachtes Kautschuk nach A. G. Say.

Kesselstein zu verhüten nach West, Wiederhold (Walkerde aus der Nähe von Cassel) und Anderen (S. 109. Hallogenin = H^4NCl, BaCl und Katechu).

Kitte (9 Vorschriften, darunter ein solcher für dichten Verschluss von Gefässen mit Benzin, äth. Oelen aus feingemahlener Bleiglätte und conc. Glycerin, nach Prof. Hirzel).

Ein Kitt für zersprungene eiserne Ofenplatten und Thüren besteht aus Limatura ferri mit conc. Wasserglas. (Kiesels. Alkali).

Ein Kitt zum Befestigen von Messern und Gabeln in ihren Heften: Colophonium mit der Hälfte Ziegelmehl.

Klebemittel (Gummi arabicum u. gepulv. gebrannte Austerschalen; Boraxcasein etc.).

Kohlen: Prüfung der Knochenkohle auf ihr Entfärbungsvermögen nach Tissandier. Kohle aus Meeresalgen. Darstellung elektr. Kohlen u. künstl. Schleifsteine a. Gaskohle (Retortengraphit) n. Adam Rodler.

Krapp: Darst. v. Alizarin u. Purpurin nach Leitenberger (Purpurin löst sich schon bei 25 — 55° C. in Wasser ziemlich leicht; Alizarin beginnt erst bei 75° C. sich darin zu lösen); noch 4 andere Artikel über Krappfarben.

Kreidepapier (sogenanntes, enth. dessenungeachtet Bleiweiss).

Kryolith, Verwendung zur Sodafabrikation u. Glasbereitung. (100 Pf. Kryolith $3NaF, Al^2F^3$ geben 44 Pfd. trocknes Aetznatron NaO, HO, oder 75 Pfd. trocknes NaO,CO^2, oder 203 Pfd. NaO, CO^2, $10 HO$, oder 119, 5 Pfd. NaO, HO, C^2O^4 und 24 Pfd. Thonerde Al^2O^3).

Kürbiskerne ein Mittel geg. d. Bandwurm, nach Debout u. Desnos.

Kupfer zu schweissen, zu färben, weiss zu sieden, zu schwärzen, fein zu zertheilen.

Kupferbronze, essigs. Kupferoxyd.

Lacke: schwarzer Lederlack. Leder zu löthen, grün und roth zu färben, Lederabfälle, Wiederhold's Lederöl.

Lampencylinder, über das Springen derselben. (Kalkhaltige Gläser springen leichter als bleihaltige).

Legirungen für Silbermünzen (385 Th. Ag, 93 Th. Cu, 72 Th. Zn), Ashberrium (80 Th. Sn, 14 Th. Sb, 2 Th. Cu, 2 Th. Ni, 1 Th. Al u. 1 Th. Zn); für helltönende Klingeln (Cu:Sn wie 83:17 bis 85:15); eine bei 66°C. schmelzende Legirung nach Wood (Bi 7—8 Th.; 4 Th. Pb, 2 Th. Sn u. 1—2 Th. Cadmium); schönes Neusilber (70 Th. Cu, 23 Th. Ni u. 7 Th. Aluminium).

Leim 3 Artikel. Flüssiger Leim mit Essig, Alaun, Glycerin etc.

Licht. Ueber die „Eclairage oxhydrique" am Stadthausplatze zu Paris (mittelst Leuchtgas und Sauerstoffgas).

Magnesia, Anwendung bei der Hydrooxygengas-Beleuchtung.

Maitrank mit Ruchgras (Anthoxanthum odoratum, den blühenden Aehren ohne Wurzeln und Blätter).

Manganhyperoxyd, Wiederherstellung dess. n. Max Welden.

Mehl, Prüfung des Reismehls.

Messing zu färben, weiss zu sieden, zu grainiren,

Metachromatypie (präparirte Abziehbilder).

Metallcompositionen (Aluminiumbronce, Orécide etc.)

Metalle mit prachtvollen Lusterfarben zu überziehen, nach Puscher noch 3 Artikel über Metalle.

Mineralien, Aufschliessung schwer zersetzbarer, durch NaF und KO, HO, S^2O^6 (so des Chromeisens, Rutila, Zinnsteins etc.)

Mörtel, altrömischer, von Silber analysirt.

Molybdän und Chrom metallisch darzustellen, nach Longhlin.

Mostbereitung aus Obst.

Naphthalin, Rosanaphthalin nach Clavel.

Natron, phosphorsaures und Fluornatrium, nach Jean. Kohlensaur. Natron aus NaCl und doppeltkohlens. Ammoniak nach Schlösing und Rolland.

Nitroglycerin (Nobel'sches Sprengöl) nach H. Kopp.

Oblaten, giftige gefärbte, nach Goppelsröder.

Oele, Unterscheidung vegetab. oder thierischer fetter Oele von Paraffin- und Steinkohlenölen.

Pfefferminzöl durch äth. Copaivaöl verfälscht. Nachtheiliger Einfluss des Lichtes auf Mineralöl.

Ozon; Soret's Untersuchungen führen dahin, dass die Dichtigkeit des durch Electrolyse dargestellte Ozons $1^1/_2$ mal so gross ist, als die des gewöhnl. Sauerstoffgases.

Papier: 12 Artikel, wasserdichtes, unverbrennliches, Krystallisationspapier, Phenylpapier (charta, nicht casta, phenylata, Papierphenylé zum Einpacken von Fleischwaaren; Senfpapier nach Schmieden, blutstillendes Papier, Pariser. Bleichen von Papierzeug.

Paraffin zum Dichtmachen von Fässern. Paraffinfabrikation.

Parkesin (Surrogat für Horn, Elfenbein etc.; der Hauptbestandtheil ist Collodium, welches als Bindemittel für mineralische Stoffe dient.

Pasta, Desinfectionspasta von Hager (durch verdünnte Salzsäure gereinigter weisser Bolus mit $^1/_2$ Procent gepulvertem, übermangansaurem Kali gemengt).

Patina auf Broncen, nach Magnus.

Pearl hardening (künst. feinzerth. schwefels. Kalk als Zusatz zur Papiermasse, analog d. deutschen Annaline).

Pech (Brauerpech aus 100 Th. Colophonium und 3 Th. reinem Fett).
Perlen, künstliche, nach E. Mayer in Paris.
Petroleum 3 Artikel. Als neu erkannte sehr flüchtige Körper im Rohpetroleum: Propylhydrür C^6H^8 und Butylhydrür C^8H^{10}. Mittel um Hg zum Gefrieren zu bringen und zur Hervorbringung localer Anästhesie.
Phosphor, Nachweisung dess. nach Dusart und Blondfot. Fabrikation dess.
Photographie mehre Artikel und Literaturnachweis.
Pikrinsäure als Färbemittel; mehre Artikel.
Platin 2 Artikel. (Darstellung reinen Platins n. Dr. von Schneider und Erzeugung glänzender Platinüberzüge auf Glas, Porzellan etc. nach Böttger).
Politur 3 Artikel. Presshefe. Quarzgänge, goldführende.
Rattengift (Meerzwiebel, Balbus scillae, nicht „scyllae").
Riechsalz, englisches. — Rosolsäure. —
Säuren, freie, eine gesättigte Lösung von AgCl in H^3N Flüssigkeit ist nach E. Smith ein empfindl. Reagens auf freie Säure, selbst auf C^2O^4 im Brunnenwasser.
Salpeter. Salzsäure, Darst. reiner, nach P. W. Hofmann und Oppenheim.
Sauerstoffdarstellung mittelst Holzkohle aus atmosph. Luft; mittelst Schwefelsäure; aus PbO^2 und BaO^2.
Schellak-Ammoniaklösungen nach Puscher.
Schiessbaumwollenpapier. Schiesspulvermischungen.
Schleifsteine künstliche. Schlempe in den Rübenspiritusfabriken auf Pottasche zu verarbeiten.
Schrift gelbgeworden wieder zu schwärzen (entweder mit Gallustinctur, oder mit einer schwach salzsauren Lösung von gelbem Blutlaugensalz).
Schwefel. 3 Artikel über die Wiedergewinnung desselben aus Sodarückständen.
Seife, 3 Artikel.
Silber, Destillirbarkeit desselben; eine nichtgiftige (Cyanfrei) Versilberungsflüssigkeit; noch 3 weitere Artikel.
Soda. Darstellung nach Swager (Einwirkung von Wasserdampf auf NaCl, Al^2Cl^3), nach Hargreave (Reinigung der Steinkohlen durch Baden in Glaubersalz- oder Schwefelnatriumlösung, worin reine Kohlenstückchen schwimmen, schwefelkieshaltige aber untersinken und so entfernt werden).
Spiegelbelegen. Sprengpulver. Stärkemehl (enthält häufig Verunreinigungen, Stärkezucker und Milchsäure).
Stahl, 4 Artikel. Steine 3 Artikel. Steinkohlenasche zu verwerthen.
Thalliumoxydul (ein Reagens auf Ozon; es bräunt sich durch letzteres).
Theer, Anwendung in der Färberei.
Tinten 7 Artikel. Ultramarinfabrikation. Metall. Urnen.
Wäsche, von Flecken zu reinigen, 2 Artikel.
Wasser. Reinigung des Ausgusswassers von übelriechenden Stoffen (durch schwefelsaure Thonerde oder durch Alaun).
Nachweisung von NO^5 in Brunnenwasser nach Marx.
Wasserdichte Jagdstiefeln. Wasserglas.
Wein 6 Artikel: künstl. Wein, Johannes-Erdbeerwein, Weinbouquet.

Weingeist, Nachweis des Fuselöls nach Casuli. (Zusatz von etwas $NaO, C^4H^3O^3$ und HO, SO^3 beim Erwärmen tritt Birnengeruch von gebildetem essigs. Amyläther hervor.

Weintrauben aufzubewahren (in scharfgetrockneter Kleie).

Weiss, unveränderliches für Maler- und Anstrichfarben (Wolframraurer Baryt).

Wolframweiss (wolframsaures Zinkoxyd); Wolframbronze.

Wichse. Zahnpulver, mehre Mischungen, auch die von G. Weidinger (Waarenlexicon). (Je 1 Th. fein gepulverte Cochenille, Sepiabein, Rataschinwurzel, Veilchenwurzel, Weinsäure, 2 Th. Milchzucker, $^1/_4$ Th. Gewürznelken mit Wasser zum Teige angestossen, diese in Papierkapseln ausgetrocknet und wieder fein gepulvert. Dem Pulver verleiht man durch Verreiben mit einer geringen Menge Glycerin einen feuchten Glanz und parfümirt es mit wenig Pfefferminz- und Citronenöl).

Zahnweh, sicheres Mittel gegen solches nach Dr. Blake (2 Drachmen fein gepulverter Alaun mit 7 Drachmen Aether).

Ziegelsorten, Ursache ihrer verschiedenen Färbungen nach Ad. Remelé. Ziegelwände, schadhafte durch Wasserglass zu conserviren.

Zink 4 Artikel. Zinn 3 Artikel.

Zinnober, die Farbe desselben für die Stubenmalerei haltbar zu machen. (Man vermeidet einen Zusatz von Bleiweiss und mengt statt dessen den Zinnober mit $^1/_8$ seines Gewichts Schwefelblumen. Artus).

Zirkonerde zur Hydro-Oxygengas-Beleuchtung anzuwenden.

Zucker, Wöstin's Verfahren Rohzucker u. Melassen zu verarbeiten, ohne Knochenkohle und ohne Eiweiss zu entfärben, zu reinigen und zu klären. (Anwendung von Kalkmilch und Fällung durch C^2O^4; der niederfallende CaO, CO^2 nimmt die Verunreinigung mit sich hinweg). Noch weitere 10 Artikel über Zucker, darunter die Fabrikation des Stärkezuckers nach Maubré; Färbungsmittel für Zucker. (Ultramarin u. Anilinblau. Der blaue Bodensatz aus solchem in $^1/_2$ Th. Wasser gelöst. Zucker giebt auf HCl Zusatz HS und verschwindet, falls er aus Ultramarin besteht; er bleibt, löst sich aber mit blauen Farben in Alkohol, dann ist er Anilinblau. M. Reimann).

Zündhölzchen wasserdicht zu machen (durch einen Ueberzug von glycerinhaltigem Collodium); zur Beseitigung von Feuersgefahr zu präpariren (Tränkung mit Alaun).

Zündmasse, phosphorfreie, nach Fleck (Natrium mit Paraffin zusammengeschmolzen, die erstarrte Masse gepulvert und mit KO, NO^5, Kohle oder SbS^3 gemischt, mit Kautschukwasser angemacht und auf die Zündapparate aufgetragen. Die Entzündung erfolgt bei Berührung mit Wasser). —

Die Ausstattung des Werkes ist eine ausgezeichnete, Druckfehler sind mir äusserst selten begegnet, sinnentstellende gar nicht.

Unseren Lesern sei hiermit dasselbe bestens empfohlen.

H. L.

Polytechnische Bibliothek. Monatl. Verzeichniss der in Deutschland und dem Auslande neu erschienenen Werke aus den Fächern der Mathematik und Astronomie, der Physik und Chemie, der Mechanik und des Maschinenbaues, der Baukunst und Ingenieur-

wissenschaft, des Berg- und Hüttenwesens, der Mineralogie und Geologie. Mit Inhaltsangabe der wichtigsten Fachzeitschriften. Monatlich eine Nummer von 1 — 1½ Bogen. Preis jährlich 1 Thlr. Leipzig, Verlag Quandt und Händel.

Vor mir liegt die Nr. 1, Januar 1870 dieser Polytechn. Bibliothek, welche damit ihren 5. Jahrgang eröffnet. Referent macht die Leser unseres Archivs auf dieses nützliche Unternehmen aufmerksam, das sich bisher „als einen zuverlässigen Wegweiser durch das weite Gebiet der polytechn. Literatur des In- und Auslandes bewährt hat."

Das vorliegende Januarheft, 20 Seiten kl. Oct. umfassend, enthält die neuerschienenen Werke auf den genannten Gebieten u. zwar Mathematik und Astronomie: 26 Nummern.

Physik: 14 Werke; Chemie: 27; Mechanik, Maschinenbau und Ingenieurwissenschaft 16; Berg- und Hüttenwesen, Mineralogie, Geologie: 18; Baukunst: 17; Allgemeines: 19 Werke; Zusammen 137 Werke.

Es folgen auf Seite 10 — 20 die Inhaltsverzeichnisse verschiedener Fachzeitschriften, nemlich von Annal. d. Chem. u. Pharm. Dec. 1869, Jan. 1870.

Annal. d. Physik u. Chemie, v. Poggendorf 1869, 12 Heft.

Allgem. Bauzeitung v. Köstlin 1870, 1. Heft.

Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung v. Br. Kerl u. Fr. Wimmer 1869. Nr. 52, 1870. Nr. 1. u. 2.

Comptes rendu's d. séances d. l'Acad. d. Sciences 1869. Nr. 23. u. 26. 1870. Nr. 1. und 2.

Engineering, Vol. VIII. Nr. 207, 209, 211.

Engineer, ther, Vol. 28, Nr. 729, 731 — 733.

Maschinen-Constructeur, der praktische; v. Uhland 1869. H. 23 u. 24.

Polytechn. Centralblatt v. Schnedermann und Kellerbauer 1869. H. 23 — 24. 1870. H. 1.

Polytechn. Journal 1869. 2. Dec.-H. 1870. 1. Jan.-H.

Romberg's Zeitschrift f. prakt. Baukunst, 1869. 10—12. H.

Schweizerische polytechn. Zeitschrift, v. P. Bolley u. J. H. Kronauer 1869, 5. H.

Skizzenbuch f. d. Ingenieur u. Maschinenbauer; v. F. K. H. Wiebe, 1869, 6. H.

Zeitschrift f. Bauwesen, v. G. Erbkam 1870. 1 — 3 H.

„ d. österreich. Gesellsch. f. Meteorologie; v. C. Jelinek und J. Hann. 5. Bd. Nr. 1, 2.

Zeitschrift d. Vereins deutscher Ingenieure, v. R. Ziebarth, 1869. 12. H.

Zeitschrift f. Chemie 1870. H. 1, 2.

Die Herren Verfasser von Dissertationen, Schulprogrammen, wie überhaupt solcher Gelegenheitsschriften, die für gewöhnlich nicht in den Buchhandel kommen, werden behufs Aufnahme derselben in die Polytechnische Bibliothek von der Verlags-Handlung Quandt u. Händel in Leipzig um Einsendung eines Exemplars oder des vollständigen Titels ersucht. *H. L.*

D. Preisausschreiben.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hat für folgende bis zum Jahr 1871 zu lösende Aufgaben Preise ausgesetzt:

1) für Analysen des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Anilinschwarz die silberne Denkmünze und 50 Thlr.;

2) für ein Verfahren, die Arsenrückstände der Anilinfarbenfabriken unschädlich zu machen, die goldene Denkmünze und 2000 Thlr.;

3) für die beste Abhandlung über die Zersetzung des Chlorkals durch Beimengung organischer Substanzen 2000 Thlr.;

4) für einen Aufsatz über Geschichte, Darstellung, Anwendung und Prüfung des Glycerin 150—200 Thlr.;

5) für eine Abhandlung über die die Darstellung und Anwendung des mangansauren Kali 100—150 Thlr.

(*Leipzig. Illustrirte Zeit. Nov.* 1869.) *R.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

